

У. СЁРЕНСОН, Т. КЕМПБЕЛ

ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

доктора хим. наук РАФИКОВА С. Р.

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва • 1963

PREPARATIVE
METHODS OF
POLYMER CHEMISTRY

Wayne R. Sorenson and Tod W. Campbell

1961

INTERSCIENCE PUBLISHERS, INC., NEW YORK
INTERSCIENCE PUBLISHERS, LTD., LONDON

Книга представляет собой руководство, содержащее описание 275 синтезов различных полимеров, проверенных большим коллективом химиков, работающих совместно с авторами.

После краткого рассмотрения элементарной лабораторной техники и общих приемов работы, специфических для синтеза полимерных соединений, даются подробные методики, сгруппированные по принципу основного метода синтеза: синтез полимеров посредством реакций поликонденсации и миграционной полимеризации, полимеризация ненасыщенных соединений, полимеризация с раскрытием циклов. Большой интерес представляют синтезы, объединенные под названием неклассических методов (метод циклополимеризации несопряженных диенов, полимеризация формальдегида различными методами, полимеризация моноизоцианатов, норборнилена и др.). В последней главе собраны синтезы смол, нашедших широкое промышленное применение.

Книга предназначена для широких кругов химиков, работающих в области синтеза полимеров. Она может быть также использована как лабораторное руководство студентами химических и химико-технологических вузов.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последнее десятилетие в Советском Союзе и за рубежом появилось много хороших руководств — как монографий, так и методических и справочных пособий — по синтезу и исследованию полимеров. Несмотря на это, широкие круги химиков, особенно химиков-органиков и студентов старших курсов, специализирующихся в области химии полимеров, испытывают острую нужду в руководствах, содержащих проверенные методы синтеза и химической модификации полимеров. Обычно описание методов разбросано в различных источниках или освещено только в патентной литературе.

Несмотря на некоторые досадные пробелы, предлагаемая книга содержит описание как типичных «модельных» примеров синтеза и химических превращений полимеров, так и новейшие методы, многие из которых были описаны только за последние годы или еще не нашли отражения в научной литературе. Дается также описание методов синтеза многих малодоступных исходных и промежуточных продуктов. Описываемые в книге синтезы проверены большим коллективом химиков, работающих с авторами. Следовательно, при тщательном выполнении указаний к описываемому методу и соблюдений мер предосторожности результат синтеза должен быть удовлетворительным даже у начинающего химика.

К сожалению, в книгу не включены синтезы многих важных классов полимеров, таких, как фторсодержащие и координационные полимеры, а также не освещены такие важные методы синтеза, как фотоиницированная и радиационная полимеризация, новейшие методы получения пространственных блок-сополимеров (типа полиэфиракрилатов) и т. п. Большим недочетом является то,

что авторы не использовали богатый материал по синтезу и химическим превращениям полимеров, имеющийся в советской литературе.

Несмотря на это, при настоящем издании мы не сочли возможным дать в виде дополнений описание не включенных в оригинал важных методик, поскольку организация проверки описанных в литературе синтезов является задачей сложной, а включение непроверенных синтезов нарушило бы общий характер руководства. При переводе была сохранена также примененная авторами классификация и группировка синтезов, на наш взгляд весьма несовершенная. Однако прилагаемые в конце книги указатели в известной мере компенсируют этот недостаток, и по ним читатель всегда сможет легко отыскать нужную методику.

В переводе сохранены многие фирменные и торговые названия реактивов (эмульгаторы, пластификаторы, растворители) с указанием, где это возможно, принадлежности этих веществ к тому или иному классу, чтобы работающий по своему усмотрению мог найти замену не распространенных у нас реактивов. Многие типы рекомендуемых приборов и аппаратов также являются специфичными только для американской промышленности и могут быть заменены отечественными приборами соответствующего назначения по усмотрению работающего.

Книга переведена без существенных изменений; при переводе были уточнены лишь некоторые формулировки.

Перевод книги осуществлен Твердохлебовой И. И. (гл. 1, 2), канд. хим. наук Челноковой Г. Н. (гл. 3), канд. хим. наук Супрун А. П. (гл. 4) и канд. хим. наук Рогожиным С. В. (V раздел 3-й главы и гл. 5—7).

С. Рафигов

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

При подготовке к изданию данной книги авторы ставили целью составление справочника, содержащего подробные описания синтезов и методов переработки полимеров самых различных типов. Для большинства низкомолекулярных органических соединений такие данные найти сравнительно легко, сведения же о синтезе и методах переработки полимеров разбросаны во многих более или менее доступных журналах и патентах. В этой книге описаны методы получения в лабораторных условиях большинства известных классов полимеров. В том случае, когда в оригинальной литературе не имелось достаточно сведений о деталях проведения работы, дополнительные данные получались из экспериментов, выполненных авторами или их коллегами. Во многих случаях одновременно с уточнением деталей проводилась тщательная проверка самого синтеза, поэтому методики, приведенные в книге, можно считать достоверными.

При получении полимеров с большим молекулярным весом необходимо уделять значительное внимание очистке мономеров, растворителей и других вспомогательных продуктов, а также выбору соответствующего оборудования и условий проведения реакции. Поэтому там, где это необходимо, приведены подробные данные.

Как указано в гл. I, эта книга может быть использована в качестве дополнительного пособия к лабораторному практикуму по химии полимеров или к курсу специального органического синтеза.

Авторы выражают благодарность своим коллегам, бескорыстная помощь которых сделала возможным выпуск в свет этой книги. Они выражают особую призна-

тельность проф. К. С. Марвелу и проф. Г. Марку за их неизменный энтузиазм и поддержку. Авторы выражают также благодарность У. Ватанабе, Д. Н. Шродеру, Р. К. Уолтону, К. Г. Овербергеру за весьма полезное рецензирование отдельных частей книги.

Авторы благодарят своих коллег из фирмы Дюпон за исключительно полезные замечания и предложения, а также за поддержку и техническую помощь.

*Уейн Р. Сёренсон
Тод Д. Кемпбел*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время химики-органики располагают обширной литературой, посвященной синтезу органических соединений. В любой более или менее укомплектованной библиотеке можно быстро найти подробную лабораторную методику получения или самого соединения, или по крайней мере его аналогов.

В химии полимеров, напротив, сведения по методам получения полимеров разбросаны в оригинальных статьях и патентной литературе. Детали синтеза полимера часто отсутствуют. Данные о получении того или иного полимера в лабораторных условиях часто представлены в виде отдельных указаний, полезных только для квалифицированного опытного работника. Таким образом, химик, работающий в области химии полимеров, в отличие от химика-органика не имеет простого и удобного методического руководства, в котором приводились бы методики получения полимеров или описывались детали разнообразных реакций, ведущих к их образованию.

Авторами этой книги сделана попытка создать краткое руководство такого типа, где бы содержались подробные методики синтеза полимеров различных типов. В книгу включены большинство известных классов полимеров и значительное число органических реакций, приводящих к образованию полимеров. Эти методики взяты из литературы и в большинстве случаев дополнены деталями, позволяющими использовать их в лабораторных условиях.

В большинстве методик приведены описания оборудования, способы очистки или синтеза (либо то и другое) полупродуктов, техника работы и основные физи-

ческие свойства продуктов. Выбор синтезов сделан по необходимости произвольно. Авторы не пытались обосновывать преимущества предлагаемых путей синтеза перед многими другими возможными схемами.

Для удобства пользования книга снабжена подробными указателями типов реакций и классов полимеров. В большинстве случаев название полимера дается по международной или тривиальной номенклатуре в зависимости от того, какая из них более удобна, чтобы по названию можно было сделать вывод о структуре полимера.

Основанием для выбора методик были опыты самих авторов и их коллег, с которыми они консультировались на каждой фазе работы над этой книгой.

В термин «полимер» часто вкладывается различный смысл. В наиболее широком смысле он включает в себя природные смолы и смолы, остающиеся при перегонке, а также темпоокрашенные вязкие массы, образующиеся в результате неудачных синтезов. Этот же термин применяется к низкомолекулярным соединениям, содержащим несколько одинаковых повторяющихся структурных единиц.

В этой книге термин «полимер» применяется исключительно к веществам с достаточно большим молекулярным весом, с определенными и воспроизводимыми свойствами. Очевидно, что получение таких полимеров требует большого искусства в очистке промежуточных продуктов и пристального внимания к методике проведения синтеза.

При написании данной книги преследовалась двоякая цель. Во-первых, книга должна служить справочным руководством для химиков, которые занимаются некоторыми стадиями получения и переработки полимеров. Во-вторых, как уже указывалось, она может быть полезным дополнением к лабораторному курсу получения и переработки полимеров или к повышенному курсу органического синтеза. Ряд рассматриваемых реакций образования полимеров требует незначительной затраты времени, позволяет использовать оборудование, имеющееся в обычных органических лабораториях, и может быть включен как пример типичных

Наиболее типичные синтезы полимеров

Полимер	Ссылка	
	глава	номер синтеза
Найлон-66	3	2
Найлон-66 метоксиметилированный	3	3
Найлон-610	3	21
Поли(гексаметилен- <i>м</i> -фенилендисульфонамид)	3	27
Поли[(4, 4'-дифениленоксид-2, 4-толуилен)-мочевина]	3	36
Поли[метилсн- <i>бис</i> -(4-фениленмочевина)]	3	43
Полиуретан из бутандиола-1, 4 и гексаметилендинизоцианата	3	53
Полиуретан из этиленгликоля и метилен- <i>бис</i> -(4-фениленизоцианата)	3	55
Полиэтилентерефталат	3	56
Смешанный полиэфир из дифенилолпропана и хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот	3	63
Полиэтилентетрасульфид	3	73
Полистирол	4	90
Полиакрилонитрил	4	100
Поливинилхлорид	4	94
Поливинилацетат	4	104
Поливиниловый спирт	4	107
Полиметилмстакриллат	4	121
Поливинилизобутиловый эфир	4	138
Полипропилен изотактический	4	151
Синтетический каучук GRS	4	174
Полнизопрен	4	177
Поликапроамид	5	190
Поли(2, 2- <i>бис</i> -хлорметил-1, 3-пропиленоксид) (пентон)	5	217
Полюксиметилен	6	232
Поли- <i>N</i> -бутиламид	6	235
Полиэфирная смола (алкидная)	7	251

органических реакций, приложимых к синтезу полимеров. Другие реакции образования полимеров открывают уникальные возможности для демонстрации органических реакций, не имеющих параллелей в химии простых молекул. Примерами таких реакций являются реакции полимеризации моноизоцианатов и винильных мономеров.

В табл. 1 дается перечень методов синтеза полимеров, рекомендуемых для включения в повышенный лабораторный курс органического синтеза. Сюда включены представители наиболее характерных типов полимеров, реакции их образования, а также наиболее часто применяемые полимеризационные системы.

СИНТЕЗ, ПЕРЕРАБОТКА И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРОВ

Хотя реакции, используемые для получения полимеров, идентичны реакциям, применяемым в синтезе низкомолекулярных соединений, высокий молекулярный вес полимеров, их физические свойства, обусловленные размером цепей и взаимодействием самих полимерных молекул, делают их существенно отличными от низкомолекулярных веществ. Следовательно, они часто требуют специального обращения и особых методов для определения их характеристик, отличных от обычных методов, используемых для низкомолекулярных соединений.

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Для синтеза полимеров в лабораторных условиях, помимо обычных экспериментальных методов, особенно широко применяются следующие методики.

1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРОВЫХ БАНЬ

Часто в ходе реакции необходимо длительное время нагревать продукты при постоянной температуре. Для этой цели очень удобно применять паровые бани (рис. 1). Большую ($\sim 5 \times 38$ см) пробирку наполняют на одну четверть теплоносителем и затем нагревают до кипения. Обогреваемый сосуд подвешивают в парах.



Рис. 1 Паровая баня.

Жидкости, применяемые для паровых бань

Соединение	Температура кипения, °C	Соединение	Температура кипения, °C
Вода	100	Дифенилоксид	259
Толуол	111	Дифенилметан	263
<i>n</i> -Бутанол	117	<i>o</i> -Хлордифенил	268
Метилцеллозольв	125	Дифенилметан/ <i>o</i> -Оксидифенил	270
Хлорбензол	133	(60 : 40)	
Этилцеллозольв	135	Метилнафтиловый эфир	275
<i>m</i> -Ксилол	139	Бифенил/дифенилоксид (25 : 75)	275
Анизол	152	Аценафтен	277
Циклогексанон	156	Триэтиленгликоль	282
Циклогексанол	160	Диметилфталат	283
Фенетол	166	Дифенилэтан	284
Бутилцеллозольв	171	<i>o</i> -Оксидифенил	285
<i>n</i> -Цимол	176	Дибензофуран	288
<i>o</i> -Дихлорбензол	179	Флуорен	295
Фенол	181	Бензофенон	305
Декалин	190	<i>n</i> -Оксидифенил	308
Этиленгликоль	197	Гексахлорбензол	310
<i>m</i> -Крезол	202	Арохлор 1242 ^б	325
Тетрагидронафталин	206	<i>o</i> -Терфенил	330
Нафталин	218	Арохлор 1248 ^б	340
Метилсалицилат	222	Антрацен	340
Бутилкарбонат ^а	231	Арохлор 1254 ^б	365
<i>n</i> -Дециловый спирт	231	Антрахинон	380
Метилнафталин	242		
Диэтиленгликоль	245		
Бифенил (дифенил)	255		

^а Монобутиловый эфир диэтиленгликоля.

^б Торговая марка хлорированных ароматических углеводородов концерна Монсанто.

В табл. 2 дается список веществ, которые могут быть использованы в паровых банях. Хотя большинство из них применяется давно и признано пригодными, устойчивость их при длительном использовании весьма различна. Поскольку некоторые из них могут изменяться в процессе работы, рекомендуется тщательно контролировать температуру паров.

2. ОЧИСТКА РЕАГЕНТОВ

Хотя очистка реагентов не является привилегией только химии полимеров, о ней следует здесь упомянуть особо, так как успешное проведение синтеза полимеров зависит от степени очистки исходных веществ. Твердые вещества должны быть перекристаллизованы до достижения постоянной и точной температуры плавления, а жидкости необходимо фракционировать до получения, если это возможно, хроматограммы с одним пиком. Однако окончательной проверкой чистоты является успешное проведение самого синтеза полимера. О специальных методах очистки будет упомянуто в соответствующих местах.




Рис. 2. Ампула, используемая для реакции.

3. РЕАКЦИИ В ЗАПЯННЫХ АМПУЛАХ

Синтез полимеров очень часто (даже, вероятно, чаще, чем синтез обычных органических соединений) проводится в запаянных ампулах. Ампулы применяются как для получения конденсационных полимеров в расплаве, так и для полимеризации винильных мономеров

при умеренных температурах. На рис. 2 показана типичная ампула вместе с воронкой с длинным носиком для введения жидкости или тонкоизмельченных твердых веществ в ампулу без загрязнения ее верхней части. Эти ампулы делаются из тугоплавкого стекла или стеклянных трубок со стандартными стенками или

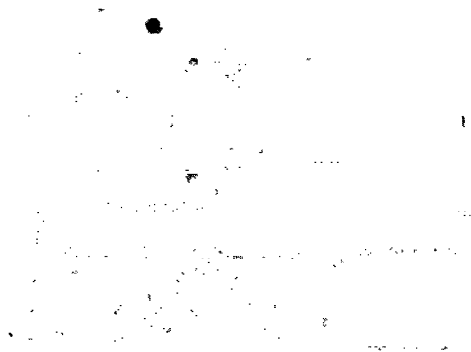


Рис. 3. Результаты взрыва запаянной ампулы, помещенной в стальную муфту.

трубок из сверхпрочного стекла. Поскольку стекло должно быть совершенно свободно от внутренних напряжений, чтобы ампулы могли выдерживать высокое внутреннее давление, рекомендуется применять фабричные ампулы или поручать их изготовление высококвалифицированному стеклодуву.

Будучи запаяна, ампула для полимеризации представляет своего рода потенциальную бомбу, которая требует осторожности в обращении. На рис. 3 показаны остатки стальной муфты, в которую была заключена нижняя часть запаянной ампулы для полимеризации после неудачной полимеризации. Следует сказать, что случай, изображенный на рисунке, конечно, крайний,

и такие случаи имеют место не часто. Обычно совершенно достаточно закрыть нижнюю часть ампулы муфтой из стеклоткани, как это показано на рис. 4. Пробирки, защищенные подобным образом и подвергшиеся ударной



Рис. 4. Ампула, защищенная муфтой из стеклоткани.

нагрузке в 135 ат (азот из баллона), растрескивались, но не рассыпались. Для защиты могут быть использованы также стальные муфты.

А. Полимеризация винильных мономеров в запаянных ампулах

Многие винильные мономеры имеют низкую температуру кипения, и, кроме того, на их полимеризацию неблагоприятно действует кислород. Чтобы избежать воздействия кислорода и потери мономера, наполненные ампулы перед запайванием следует продувать чистым азотом. Затем ампула помещается в баню с постоянной

температурой и механически встряхивается или переворачивается в ходе полимеризации. Для мономеров, температура кипения которых близка к комнатной, вместо запаянных ампул можно использовать продажные склянки для реакций под давлением или бутылки для газированной воды (см. гл. 4, стр. 194). Запаянные ампулы нельзя применять в крупномасштабном производстве. Емкость ампулы не должна превышать 250—300 мл; при этом их не следует заполнять более чем наполовину.

Б. Поликонденсация в запаянных ампулах

Большинство высокотемпературных реакций поликонденсации проводится в запаянных ампулах в отсутствие воздуха, чтобы свести до минимума окисление и потери исходных продуктов. Таким путем можно получить полиамиды, полиэфир, некоторые полиуретаны, а также многие смешанные полимеры.

Рис. 5. Введение нейлоновой соли в ампулу для полимеризации.

Для иллюстрации сказанного ниже приводится методика получения полиамида [21]. Определенное количество соли АГ (гексаметилендиаминадипат) (см. гл. 3, синтез 1) вводится в ампулу через воронку (рис. 5) так, чтобы ампула была заполнена не более чем на одну треть; конец ампулы оттягивается на горелке, затем ампула попеременно откачивается масляным насосом и промывается азотом, после чего запаявается в вакууме. Ампула нагревается или на паровой бане

(см. рис. 1) (опасность запаянных ампул), или, лучше, в солевой бане-контейнере из тяжелого металла, содержащем смесь расплавленных неорганических солей. Можно применять продажные эвтектические смеси, которые

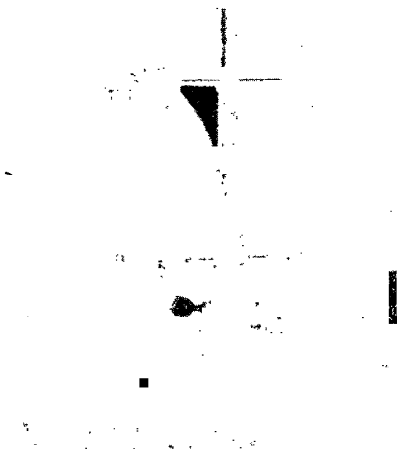


Рис. 6. Отгонка летучих из ампулы.

удобны в работе и лучше сохраняются. По соображениям безопасности стеклянную ампулу, нагреваемую на паровой бане или в солевой бане, следует поместить в муфту из стеклоткани (см. раздел 3 и рис. 4) или в стальную пробирку, открытый конец которой направлен в противоположную от работающего сторону. После нагревания ампулу, содержащую воду и нелетучий форполимер, охлаждают, открывают в атмосфере азота и в ампулу вставляют капилляр и трубку с боковым

отводом для отгонки летучих (рис. 6). Азот следует подавать на дно ампулы ниже поверхности форполимера; в случае необходимости ампулу можно нагревать в атмосфере азота до разжижения полимера, так что конец ввода может быть опущен прямо в жидкость. Затем ампулу откачивают и азот пропускают через реакционную массу в течение определенного времени при известной температуре. О глубине реакции можно судить приблизительно по скорости пробулькивания пузырьков азота. К концу реакции скорость пробулькивания азота бывает чрезвычайно низкой. Когда решают, что реакция закончена, смесь охлаждают и обрабатывают, как это описано в последующих главах.

В. Использование пробирочного автоклава

Для получения полимеров вместо стеклянной ампулы может быть использован пробирочный автоклав



Рис. 7. Пробирочный автоклав.

(рис. 7) [11]. Исходные продукты (например, соль АГ) помещают в подходящий сосуд, в качестве которого

может быть использована стеклянная пробирка или алюминиевый цилиндр. Последний может быть изготовлен из толстой фольги и специальных цементов. Сосуд с содержимым помещают в автоклав, и реакция проводится, как было указано в разделе Б. При использовании пробирочного автоклава указанного типа пропускать азот через реакционную массу невозможно.

Г. Меры безопасности

Опасность, возникающая при использовании запаянных ампул, описана выше. Помня об этом, необходимо предпринимать все необходимые меры предосторожности. Работающий с запаянными ампулами должен всегда находиться за защитным экраном и надевать рукавицы из толстой искусственной кожи, закрывающие кисти и предплечья. Как и при других лабораторных работах, следует также надевать защитные очки.

4. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ МЕШАЛОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Разработка методики поликонденсации на границе раздела двух фаз (гл. 3) сделала возможными синтезы ряда полимеров, которые не удавалось получить иным путем. В основе этой методики лежит взаимодействие хлорангидрида двухосновной кислоты, растворенного в инертном, не смешивающемся с водой растворителе, с водным раствором второго компонента, например с диаммином в щелочном растворе. Поскольку эта реакция проходит на границе раздела двух растворов, желательно сделать поверхность раздела возможно большей, чтобы ускорить основной процесс и свести к минимуму побочные реакции.

Одним из наиболее удобных способов проведения таких реакций в лабораторном масштабе является использование смесителей, обычно применяемых в домашних условиях, таких, как мешалки Уоринга или Остерайзера.

Водный раствор диамина помещают в смеситель и включают мотор. Затем быстро, тонкой струей, приливают раствор хлорангидрида двухосновной кислоты, который диспергируется в водном растворе диамина. Поликонденсация, осуществляемая таким способом, проходит обычно за несколько секунд. Многочисленные примеры будут приведены в гл. 3.

Домашняя мешалка (смеситель) должна быть видоизменена таким образом, чтобы можно было использовать горючие растворители, поскольку при применении обычных мешалок не исключена опасность пожара.

5 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОСУДОВ (КОТЕЛКОВ)

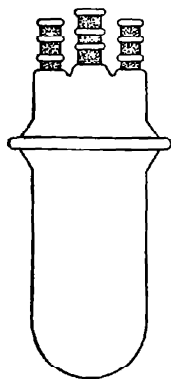


Рис. 8. Металлический сосуд.

Металлические сосуды (рис. 8) по существу аналогичны трехгорлой склянке и вполне могут заменять ее, но в отличие от трехгорлой склянки у металлических со-

судов крышка может отделяться от основания. При работе с твердыми жесткими полимерами, с очель вязкими растворами или с гелями применение металлических сосудов позволяет извлечь продукт, не разбивая реакционный сосуд.

6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ШПРИЦЕВ

При полимеризации многих винильных соединений, особенно в тех случаях, когда реакция протекает по ионному механизму, необходимо вводить, например, катализатор в очень холодный безводный мономер при совершенно безводных и анаэробных условиях. Это можно легко осуществить, закрывая реакционный сосуд такой пробкой, как пробки, применяемые для закупоривания

пробирок с пенициллином. Материал пробки не должен содержать серу и другие вещества, которые могут действовать как ингибиторы. Катализатор впрыскивается через эту пробку из градуированного шприца для подкожных инъекций (рис. 9).

7. ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В результате полимеризации продукт реакции может быть получен в виде раствора, суспензии, гелеобразной массы, содержащей набухший в растворителе полимер, эмульсии, жесткой твердой массы или в виде легко фильтрующегося гранулированного вещества. Первые четыре случая требуют специального рассмотрения.

А. Раствор

Раствор полимера может быть получен непосредственно при полимеризации. Для выделения полимера раствор смешивают с жидкостью, которая не растворяет полимер, но смешивается с его растворителем. Осаждение следует проводить при энергичном перемешивании, чтобы избежать образования большого куска полимера, который может захватить часть раствора. Промывку полимера для удаления последних следов растворителя, побочных продуктов и мономера проводят в высокоскоростной мешалке, как описано в разделе 4. Растворитель можно удалять также выдерживанием полимера в нерастворяющей жидкости с последующим нагреванием в вакууме.

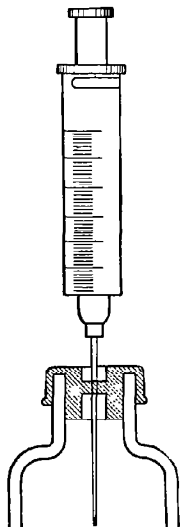


Рис. 9. Применение шприца для ввода катализатора.

Б. Суспензии и эмульсии

Коллоидные суспензии часто получают при полимеризации винильных соединений. Суспензии разрушают добавлением веществ, диссоциирующих на ионы, таких, как квасцы, хлористый натрий, соляная кислота и т. п. Полимеры обычно осаждаются в виде творожистого осадка, похожего на сыровую массу; его отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают. Нефильтрующиеся суспензии отделяют центрифугированием.

В. Гелеобразные массы

Иногда при поликонденсации на границе раздела фаз конечный продукт выделяется в виде эмульсии раствора полимера (или сильно набухшего геля) в воде. Такие эмульсии рекомендуется разрушать отгонкой растворителя в струе пара или добавлением какого-либо органического вещества, не растворяющего полимер.

Гелеобразную массу осажденного полимера лучше всего поддерживать или энергично перемешивать в жидкости, не растворяющей полимер; таким путем можно удалить гелеобразующий растворитель и получить фильтрующийся твердый осадок. Кроме того, растворитель можно удалить упариванием или отгонкой с водяным паром, причем остается полимер в твердом состоянии (раздел Г).

Г. Твердая масса

Полимер, полученный в виде твердой массы, часто можно обрабатывать непосредственно. Однако для удобства обработки и удаления возможных загрязнений полимер можно сначала измельчить, используя тяжелый нож и молоток или маленький топорик. Затем крошку загружают в мельницу Уайлеля и дробят до желательной степени измельчения. Последняя операция может осложниться тем, что в результате выделения тепла в мельнице полимер начнет плавиться. Для предотвращения этого при измельчении полимера добавляют сухой лед.

8. РАСТВОРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Многие полимеры растворимы в органических средах; обычно производят тщательные определения спектра растворимости вновь полученных полимеров (раздел III). Однако имеются два признака, характерных для растворов полимеров, которые отличают их от обычных растворов органических соединений. Полимеры вследствие большого размера их молекул растворяются медленно, и растворы, полученные таким образом, являются крайне вязкими*.

Значительного повышения скорости растворения можно добиться, используя мешалку с режущим диском (рис. 10); она состоит из стального стержня, оканчивающегося стальным диском, вращающимся с большой скоростью. Иногда полученные растворы не могут быть очищены от загрязнений фильтрованием, если они не разбавлены. Вязкие растворы фильтруют под давлением (рис. 11). Фильтры, применяемые для этой цели, состоят из (слева направо по рисунку) колпака, присоединяемого к источнику сжатого воздуха, фильтра, навинчиваемого на корпус, и сальника из инертного материала между ними. На дне корпуса имеется другой колпак с трубкой, за которым идет перфорированный металлический диск, фильтровальный материал и второй сальник из инертного материала. Такой аппарат может работать под давлением 1,5—2,8 ат, и через него можно фильтровать очень вязкие растворы.

Растворимые полимеры, полученные в любой форме, очищают, переводя их в растворы, которые затем



Рис. 10.
Мешалка с
режущим
диском.

1 — стержень из
нержавеющей
стали;
2 — стальной
диск диаметром
25—50 мм, тол-
щиной 3—5 мм.

* Высоковязкие растворы характерны для полимеров линейной структуры. Полимеры разветвленного строения могут образовывать растворы с низкой вязкостью. Если полимер при длительном соприкосновении с растворителями не растворяется полностью, но сильно в них набухает, это свидетельствует о наличии сшитой трехмерной структуры. — *Прим. ред.*

фильтруют или центрифугируют и высаживают путем приливания в нерастворитель при энергичном перемешивании, чтобы получить гранулированный продукт.

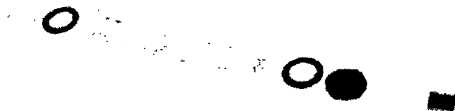


Рис. 11. Фильтр для фильтрования под давлением.

II. ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

Авторы не ставили своей задачей описание всех методов переработки полимеров, так как это потребовало бы создания отдельного руководства. В данную главу включены описания только самых простых и наиболее элементарных методов переработки полимеров. Последние можно грубо разделить на две категории: методы плавления и методы растворения.

1. МЕТОДЫ ПЛАВЛЕНИЯ

При такой переработке полимер нагревают до плавления, придают ему желательную форму в специальных формах и затем охлаждают. Эта методика применима, очевидно, только к тем полимерам, которые остаются стабильными при температурах, несколько превышающих температуру их плавления.

А. Формование пленок из расплава

Для приготовления небольших пленок из полимеров в лабораторных условиях можно использовать ручной пресс, показанный на рис. 12. Плиты пресса нагреваются электрическим током до температуры, близкой

к температуре плавления полимера, которая определяется предварительно (см. раздел III). Небольшой кусок полимера помещают в центр листа из алюминиевой (или медной, если температура плавления полимера выше 250°) фольги размером 10×10 см (рис. 13). Затем образец накрывают другим листом фольги и помещают между плитами пресса.

При необходимости можно получать пленки заданной толщины, помещая между листами фольги металлический вкладыш нужной формы и толщины.

Плиты прижимаются гидравлическим домкратом и приблизительно в течение 30 сек поддерживается давление 150—280 ат. После снятия давления фольгу вынимают и охлаждают

Рис. 12. Лабораторный пресс.

Рис. 13. Приготовление пленки.

водой или оставляют на холодной металлической пластинке до полного остывания. Затем куски фольги разбирают и извлекают пленку (см. рис. 13).

Если пленка непрозрачная или полимер сплавился не полностью, то это значит, что температура была недостаточно высока. Если пленка слишком тонкая и проявляет чрезмерную текучесть или хрупкость, это значит, что пресс перегрет.

Иногда пленку трудно отделить от фольги. В этом случае фольгу можно удалить растворением, если полимер не изменяется под действием щелочи или кислоты.



Рис. 14. Холодная вытяжка пленки

Отделение пленки помогает также предварительное смазывание фольги смазкой для изложниц или охлаждение всей пачки (фольга с пленкой) в холодной воде.

Путем исследования пленки полимера можно получить много ценных сведений. Так, например, качественная оценка прочности (или отсутствие ее) может дать указание, обладает ли полимер достаточным молекулярным весом. Способность к вытяжке (рис. 14) может быть продемонстрирована на полосках пленки, а образцы вытянутой пленки очень удобны для определения точки плавления кристаллитов (раздел III).

Если под рукой нет фабричного пресса, можно заменить его следующим устройством. В больших тисках рабочими поверхностями друг к другу устанавливаются два электрических утюга со снятыми ручками и крышками. Электропровода утюгов соединяются параллельно, а температура регулируется реостатом, которым можно изменять силу тока. Температура измеряется термопарами, помещенными в отверстия, высверленные в основаниях утюгов. Этот аппарат может быть откалиброван,

и отметки на реостате, отвечающие определенной температуре, устанавливаются довольно точно. Нет никаких действенных путей измерения прикладываемого давления в таком прессе, но в процессе работы обычно приобретает опыт, который позволяет работающему прилагать необходимое усилие при прессовании в таком приборе.

Б. Изготовление литых и прессованных образцов

Образцы из полимеров (такие, как бруски, кольца, чашки и т. д.) могут быть изготовлены или литьем под давлением или прессованием под давлением.



Рис. 15. Литьевая машина.

Литье под давлением производится в машине, состоящей из формовочной камеры, в которую выдавли-

вается расплавленный полимер. Такая машина для одновременного изготовления восьми литых брусков показана на рис. 15, а на рис. 16 изображены пресс-форма



Рис. 16. Пресс-форма и отлитые образцы.

и готовые отлитые образцы. Формовочная камера (пресс-форма) состоит из двух толстых пластинок (рис. 16), в которых имеются полости нужной формы; каждое отделение связано с другим каналом, через который может поступать расплавленный полимер. Последний нагнетается в форму через стеклянный канал-литник. Образцы, получаемые таким образом (в данном случае маленькие бруски для испытаний), связаны друг с другом.

Рис. 17. Пресс-форма для прессования брусков.

Следует отметить, что даже простейшие из таких аппаратов достаточно дороги, крупные же машины, пригодные для производства больших и более сложных образцов, доступны только лабораториям, специализирую-

щимся в этой области, или предприятиям, производящим промышленные изделия этим способом. Прессование под давлением простых предметов, таких, как бруски и пластинки, можно производить на простом и легко доступном оборудовании. Для прессования под давлением (брусков) могут быть использованы пресс-формы, показанные на рис. 17. Простейшее приспособление для формования дисков и цилиндров изображено на рис. 18. Полимер загружают в пресс-форму, и затем в отверстие ее вводится поршень. Чтобы расплавить полимер, пресс-форма нагревается снаружи, например электрическим ленточным нагревателем. Для уплотнения полимера на поршень оказывается давление, создаваемое или при помощи пресса,

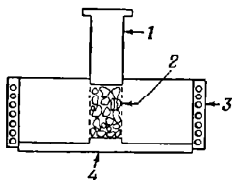


Рис. 18. Пресс-форма для формования дисков и цилиндров.

1 — поршень; 2 — полимер; 3 — нагревательное устройство; 4 — основание пресс-формы.



Рис. 19. Пресс Арбора.

показанного на рис. 12, или посредством ручного пресса Арбора (рис. 19). Аппарат охлаждают, нижнюю пластинку и поршень удаляют, а отштампованный образец выколачивают из пресс-формы.

В. Прядение из расплава

Простейшим способом получения коротких отрезков волокна является вытягивание нитей вручную.

Полимер расплавляют в пробирке и нити вытягивают при помощи стеклянной палочки (рис. 20).

Простейшим механическим способом получения непрерывных нитей является следующий: полимер помещают в обогреваемый стальной толстостенный цилиндр,



Рис. 20. Вытягивание нити вручную (стеклянной палочкой).

в котором ходит поршень, приводимый в движение гидравлическим плунжером, и имеется фильера — маленький диск с одним или несколькими отверстиями (рис. 21).

На рис. 22 показана прядильная ячейка, на рис. 23 — механическое намоточное устройство с цилиндрической съемной бобиной. Бобина (рис. 24) обычно перфорирована для удобства отмочки (операция, редко применяемая для волокон, полученных сухим прядением; см. стр. 40—41) или для другой обработки пряжи.

Массу полимера перед загрузкой в цилиндр-пресса необходимо уплотнить, чтобы свести к минимуму захват воздуха, так как последний может вызвать изменение цвета или образование пузырьков в вытянутых нитях. Тонкоизмельченный полимер может быть уплотнен в цилиндре так, как это показано на рис. 18. Более простым, но менее эффективным методом является прессо-

вание полимера в относительно толстые пленки, из которых затем острым пробочным сверлом вырубаются диски соответствующего диаметра для плотной упаковки в цилиндре прядильной машины. Из стопки дисков толщиной 2,5—5 см можно получить количество нитей, достаточное для предварительной оценки их свойств.

Для прядения нитей из расплава может быть использован также прибор, описанный Хэрди [31] (см. рис. 25). Здесь 3 — стеклянная пробирка диаметром 2,5 см, оттянутая книзу до капилляра, 2 — окружающий пробирку стеклянный кожух с двойными стенками, обогреваемый парами жидкости, кипящей в колбе 1; на дне кожуха имеется отверстие, в которое вставляется конец капилляра 4.

Изменение температуры конца капилляра в процессе вытягивания нити регулируется передвижением обогреваемой бани по вертикали. Конец капилляра в начале опыта запаивается для того, чтобы после загрузки полимера можно было эвакуировать сосуд и заполнить его азотом (7, 8). После расплавления полимера кончик капилляра отрезают и начинают выдавливать непрерывную нить при умеренном давлении азота. Далее нить проходит через направляющий ролик 5 и наматывается на шпулю 6.

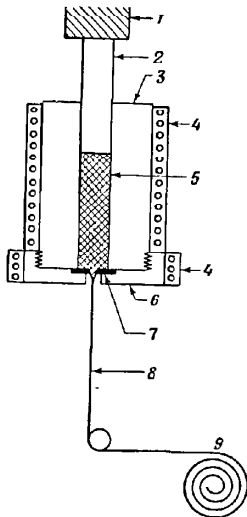
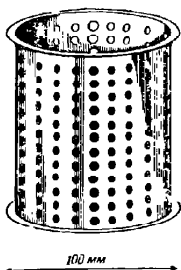


Рис. 21. Аппарат для прядения из расплава.

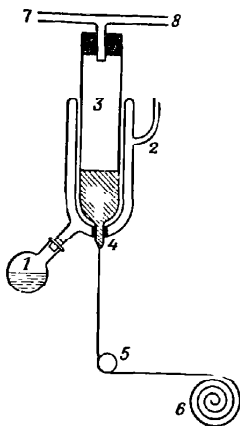
1 — гидравлический пресс; 2 — поршень; 3 — цилиндр; 4 — нагревательное устройство; 5 — расплавленный полимер; 6 — устройство для поддержания фильеры; 7 — фильера; 8 — нить; 9 — бобина.

Р и с. 22. Прядильная ячейка.



Р и с. 24. Перфорированная бобина.

Р и с. 23. Намоточное устройство с цилиндрической бобиной.



Р и с. 25. Аппарат для прядения нитей из расплава.

Г. Переработка пластифицированных полимеров из расплавов

Иногда полимер имеет очень высокую вязкость расплава или он несколько нестабилен при температуре плавления. В таком случае часто смешивают полимер с пластификатором — высококипящей жидкостью, совместимой с полимером. Пластифицированный полимер плавится при более низкой температуре. Таким образом в промышленности получают волокно из ряда виниловых полимеров (например, волокно «саран»).

Наличие пластификаторов делает полимер более гибким. Если это желательно, пластификатор может быть оставлен в полимере после переработки. В противном случае его экстрагируют органическим растворителем.

Д. Составление резиновых смесей

Эластомеры обычно используются с различными добавками, и приготовление резиновой смеси состоит в смешении сырого полимера с добавками. Обычно смешение осуществляют в специальном смесителе, который имеет два массивных обогреваемых вала, расположенных параллельно с узким зазором. Эти валы вращаются в противоположных направлениях и с различными скоростями, так что материал подвергается одновременно перемешивающему и стирающему воздействию.

В качестве добавок применяют самые разнообразные вещества, природа которых зависит от используемого полимера и от назначения конечного продукта. Ниже приводится перечень добавок, которые часто используются для приготовления резиновых смесей.

1 Вулканизирующий агент, например сера, вместе с ускорителем, таким, как меркаптобензотиазол, и активатором или замедлителем.

2. Наполнители — часто употребляется газовая сажа, которая повышает разрывную прочность и эластичность. Кроме сажи, применяется SiO_2 и различные окислы металлов.

3. Пигмент — если используется не газовая сажа, а другой наполнитель, продукту может быть придан желательный цвет смешением с пигментом.

4. Мягчители — пластификаторы для улучшения эластичности.

5. Антиокислители — такие, как фенил-β-нафтиламин, для защиты полимера от окислительного старения как при обработке, так и при эксплуатации.

Более подробные сведения можно найти, например, в работах [10] и [18] (см. литературу к гл. 4) *.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Если полимер нельзя расплавлять или он нестабилен выше температуры плавления, изделие получают из его вязких растворов в летучем растворителе. Из таких растворов могут быть отлиты пленки или вытянуты волокна и нити. Массивные предметы (аналогичные штампованым образцам) нельзя получить из раствора, так как удаление растворителя становится очень трудным, а сохранение формы — почти невозможным.

А. Получение пленок методом полива

Растворы, используемые для отливки пленок, готовят методами, рассмотренными в разделе 1. Эти

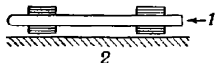


Рис. 26.

1 — стеклянная палочки; 2 — стеклянная пластинка.

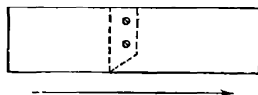
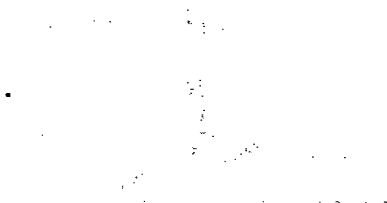


Рис. 27. Нож для срезания пленки.

растворы должны быть очень вязкими, чтобы они не растекались по поверхности, на которой производится

* По вопросам приготовления резиновых смесей и характеристики свойств каучуков и резины см. Израелит Г. Ш., Механические испытания резины и каучука, Госхимиздат, Москва, 1949 г. — Прим. ред.

отливка. Концентрации около 20% обычно удовлетворительны, хотя многое зависит от свойств полимера.



Р и с. 28. Отливка пленки из раствора.



Р и с. 29. Отливка пленки из раствора.

В конечном счете только опытным путем (методом проб) можно подобрать оптимальную концентрацию. Для получения пленки вязкий раствор полимера наливают на стеклянную пластинку и равномерно распределяют

на ней скребком. Таким скребком может быть стеклянная палочка, обернутая на обоих концах тесьмой в несколь-

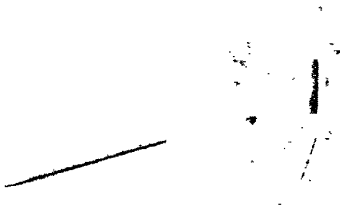
Рис. 30. Использование столика для отлива пленки.

Рис. 31. Снятие готовой пленки.

ко рядов, для получения равномерного зазора (рис. 26). Более равномерную пленку можно получить, применяя

специальное приспособление, показанное на рис. 27-30. Оно изготавливается из латуни или нержавеющей стали и имеет поперечную полосу, укрепленную под углом за бегунами, чтобы задавать желательную толщину и зазор.

Методика отливки пленки показана на рис. 28. Отлитую из раствора сырую пленку помещают в сушильный



Р и с. 32. Снятие готовой пленки.

вытяжной шкаф, где поддерживается постоянная температура — значительно ниже температуры кипения растворителя во избежание образования пузырей. Затем снимают высушенную пленку с пластинки (рис. 31 и 32).

Более совершенное оборудование, пригодное для лабораторий, специализирующихся на работе с полимерами, показано на рис. 29—30. Слой раствора полимера распределяется на поверхности хромированной пластинки регулируемым скребковым ножом. Пластика накрывается крышкой и может равномерно нагреваться паром. Крышка позволяет создавать над высушиваемой пленкой атмосферу, насыщенную парами растворителя,

и тем самым избежать слишком быстрого высушивания пленки, вызывающего сморщивание, образование «апельсиновой корки» и т. п.

Б. Прядение из растворов

Широко известны два метода превращения раствора полимера в волокно — сухое и мокрое прядение. При сухом прядении вязкий раствор полимера продавливается через фильеры прядильной машины в нагретый газ (воздух или азот), где растворитель быстро испаряется

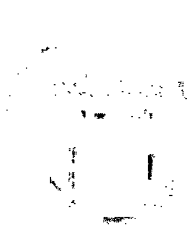


Рис. 33. Сухое прядение волокна.



Рис. 34. Мокрое прядение нити.

и образуется нить из полимера. Этот метод очень важен в технике (рис. 33). При мокром прядении раствор полимера впрыскивается в осадитель (не растворяющий полимер), который вызывает коагуляцию раствора и образование нити (рис. 34).

В лабораторных условиях проведение сухого прядения сильно затруднено вследствие сложности процесса. Простейшая установка для получения непрерывной нити с соответствующим регулирующим устройством стоит очень дорого. Однако для получения небольшого количества нитей из легко прядущихся полимеров, напри-

мер из сополимеров полиакрилонитрила, пригодна установка, показанная на рис. 35.

Колонка длиной 90 см и диаметром 7,5 см изготовлена из высококачественного стекла пирекс. Для предотвращения образования турбулентных потоков горячий воздух вдувается по схеме, изображенной в нижней части рисунка. Полимер выдавливается в атмосферу горячего воздуха, например шприцем для подкожных инъекций (см. рис. 9), и наматывается на бобину, вращающуюся с переменной скоростью (см. рис. 23).

Мокрое прядение более практично для маломасштабных работ, хотя и здесь выбор осадителя, температуры и т. д. весьма существен и определяет качество получаемого волокна. Особенно важен выбор осадительной ванны. Ее следует подбирать для каждого случая опытным путем. Осаждение не должно быть слишком резким, так как иначе получается пористая слабая нить. Чтобы достичь медленного осаждения, необходимо брать

плохой растворитель. Например, из раствора полимера в диметилформамиде хорошо вытягиваются нити в диметилформамиде, разбавленном водой. Для предварительного испыгания, когда нить вытягивается при помощи пары пинцестов (рис. 36), можно использовать

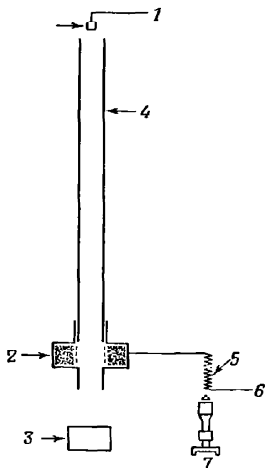


Рис. 35. Простая колонка для сухого прядения.

1—фильтра и линия к прядильному насосу; 2—алюминиевая распределительная муфта (перфорированная и набитая стальной стружкой); 3—портативное намоточное устройство; 4—трубка из стекла пирекс (диаметр 7,5 см, высота 90 см); 5—медная спираль; 6—поддув воздуха; 7—горелка.

обычный шприц для подкожных инъекций. Для более точной работы можно применять металлический шприц, приводимый в движение мотором (рис. 37).

Р и с. 36. Коруице для мокрого прядения вручную.

Р и с. 37. Мотор, приводящий в движение шприц.

III. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРА

1. ВВЕДЕНИЕ

Многие физические свойства полимеров, такие, как прочность, пластичность, эластичность, вязкость и т. д., находятся в прямой зависимости от высокого молекулярного веса полимера. Кроме того, полимеры неоднород-

родны по молекулярным весам, что весьма усложняет их изучение. Большинство стандартных приемов, используемых для характеристики органических веществ, в применении к полимерам должно быть видоизменено или заменено специальными методами.

Характеристика полимера — это задача, к которой необходимо подходить во многих случаях с учетом типа и назначения полимера, подлежащего исследованию. Приведем один пример: в аморфном полимере нельзя определить истинную точку плавления; тем не менее такой материал может быть охарактеризован температурой (или температурной областью), при которой он размягчается или полностью расплавляется, поддается формованию или начинает менять форму под действием определенной нагрузки. Один и тот же образец полимера может проявлять указанные изменения при различных температурах, и в зависимости от круга вопросов, интересующих исследователей, каждый из них получает необходимые характеристики термических свойств материала. Таким образом, приводя результаты исследования, необходимо указать условия, при которых производились определения данного свойства. Если изучаемое свойство является функцией молекулярного веса или распределения по молекулярным весам в образце, то эти данные составляют часть условий измерений, о которых идет речь. К счастью, большинство физических свойств данного полимера изменяется очень мало или вообще не изменяется, когда полимер имеет довольно высокий средний молекулярный вес.

В настоящее время разработан ряд подробных методов определения отдельных характеристик полимеров, однако только некоторые из основных свойств полимера могут быть использованы как отправные для их физических и химических характеристик. В первую очередь должны быть определены термические свойства*, т. е. температура, при которой полимер полностью расплавляется и течет (T_f), температура его размягчения, температура плавления кристаллитов (T_m) и температура стеклова-

* У 1 — распространен термин «термомеханические свойства». —
Прич. ред.

ния (T_g). Другими характеристиками полимера являются средний молекулярный вес, степень кристалличности или аморфности, спектр растворимости и химическая структура. В следующих разделах будут рассмотрены некоторые из вышеупомянутых характеристик полимеров, главным образом с точки зрения возможности определения их простейшими лабораторными методами. Имеется в виду минимальный набор характеристик, присущих большинству полимеров, синтеза которых описаны в последующих главах. Подробности теории применяемых методов не приводятся, они детально рассмотрены в ряде руководств [1, 2, 13, 28]*.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

При определении молекулярного веса полимера обычно получают средний молекулярный вес всех составляющих полимер молекул. Тип полученного среднего молекулярного веса зависит от применяемого метода определения. Наиболее общими средними молекулярными весами являются среднечисловой \bar{M}_n и средневесовой \bar{M}_w .

Они определяются как

$$\bar{M}_n = \Sigma NM / \Sigma N,$$

$$\bar{M}_w = \Sigma NM^2 / \Sigma NM,$$

где N — число молекул с молекулярным весом M .

Как говорилось выше, тип получаемого среднего значения зависит от применяемого метода. Осмометрия дает среднечисловой молекулярный вес [2], а метод светорассеяния [2] и ультрацентрифугирование [52] дают средневесовой молекулярный вес. Все три метода требуют сложного дорогого оборудования. Теоретические и практические вопросы по каждому методу разработаны

* См. также Цянь Жень-юань, Определение молекулярных весов полимеров, Издательство, Москва, 1962 г — Прич. ред.

подробно (см. цитируемую литературу), поэтому в данном разделе эти методы не рассматриваются. Преимущество указанных методов заключается в том, что они являются абсолютными, т. е. средний молекулярный вес определяется непосредственно из результатов измерений. Они являются основой для вычисления величины среднего молекулярного веса из данных измерения вязкости растворов полимеров [2].

Существует ряд обозначений вязкости разбавленных растворов полимеров. Используемая терминология пока еще не установилась. В табл. 3 (стр. 46) приводятся наиболее распространенные термины, а более новые и менее распространенные эквивалентные термины даются в скобках.

Приведенные в таблице числа вязкости зависят от растворителя, концентрации (за исключением значений характеристической вязкости) и температуры, при которой проведены измерения, хотя последние обычно мало влияют в пределах 10—15° в хорошем для данного полимера растворителе.

Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для линейных полимеров можно выразить при помощи эмпирического уравнения, предложенного Марком и Хоувинком [37], основывающимся на более ранней работе Штаудингера [45]:

$$[\eta] = K \cdot M^a,$$

где M — молекулярный вес, K и a — постоянные для данной системы полимер-растворитель. Значения K и a определяются соответственно отрезком и наклоном кривой на графике зависимости логарифма характеристической вязкости от логарифма молекулярного веса фракционированных образцов полимера для широкого интервала значений молекулярных весов. Если используется нефракционированный полимер, то молекулярно-весовое распределение для каждого образца в пределах его молекулярного веса должно быть одинаковым. Молекулярные веса для построения графика зависимости $[\eta]$ — M определяют одним из абсолютных методов, упо-

**Терминология принятая для обозначения
вязкости растворов полимеров**

Наименование	Обозначение	Определение	Английский
Относительная вязкость (отношение вязкостей)		$\eta_{\text{отн}} = t_2/t_1$ t_1 — время истечения растворителя t_2 — время истечения раствора полимера в этом растворителе	Relative viscosity (Viscosity ratio)
Удельная вязкость		$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$	Specific viscosity
Приведенная удельная вязкость (вязкостное число)	$\eta_{\text{уд}}/C$	$= (\eta_{\text{отн}} - 1)/C$	Reduced specific viscosity (viscosity number)
Логарифмическая приведенная вязкость (логарифмическое вязкостное число)		$\eta_{\text{лн}} = \ln \eta_{\text{отн}}$	Inherent viscosity (Logarithmic viscosity number)
Характеристическая вязкость (предельное вязкостное число)	$[\eta]$	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{лн}}$ или $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{уд}}/C$	Intrinsic viscosity (Limiting viscosity number)

В приведенных формулах C — концентрация раствора полимера в граммах на 100 мл растворителя, поэтому единицы характеристической вязкости даются в децилитрах на грамм*. Значение характеристической вязкости находится экстраполированием на нулевую концентрацию графика зависимости логарифмической приведенной вязкости или приведенной удельной вязкости от концентрации.

* В научной литературе можно встретить и другие размерности для характеристической вязкости. Так, например, в немецкой литературе часто приводится размерность характеристической вязкости в литрах на грамм. Согласно рекомендации Междисциплинарной конференции по полимерам в 1952 г., следует пользоваться размерностью для $[\eta]$ в *Прим. ред.*

мянутых ранее, например методом светорассеяния. Если для определения величины K и a взят нефракционированный молекулярно-гетерогенный полимер, то получается приближенный средневязкостный молекулярный вес \bar{M}_v , а не \bar{M}_w или \bar{M}_n . Для большинства высокополимеров средневязкостный молекулярный вес гораздо ближе к средневесовому, чем к среднечисловому молекулярному весу. Установлено, что величина a для большинства полимеров близка к 0,7. Если $a = 1$, то $\bar{M}_v = \bar{M}_w$.

Таким образом, определив значение характеристической вязкости, можно вычислить молекулярный вес полимера. Для этого выбирают величины K и a из известных значений K и a для данной системы полимер — растворитель или для системы, подобной (насколько это возможно) рассматриваемой системе полимер — растворитель [14]. Для оценки молекулярного веса может быть использован также метод сравнения значений характеристической вязкости, измеренных в одном и том же растворителе, двух сходных по структуре полимеров, для одного из которых молекулярный вес известен [6, 38]. Однако метод сравнения является очень приближенным, так как незначительные структурные изменения могут привести к большим различиям в вязкости.

Значения K и a для некоторых систем полимер — растворитель приведены в табл. 4.

Следует напомнить, что соотношение между характеристической вязкостью и молекулярными весами, выражаемое уравнением Марка — Хоувинка, основывается на определении K и a в образцах полимера, имеющего узкое распределение по молекулярным весам. Полимер, довольно однородный по молекулярному весу, может быть получен фракционированием [2], которое обычно заключается в том, что в раствор полимера по частям добавляется осадитель. Фракции, полученные таким образом, могут быть снова растворены и повторно расфракционированы. Фракционирование полимера иногда занимает много времени, поэтому величины K и a часто заимствуют из данных для полимеров сходной структуры.

Если нет необходимости знать абсолютную величину молекулярного веса полимера, то часто удобно просто

Таблица 4

Значения K и a для различных систем полимер — растворитель

Полимер	Растворитель	Температура, °C	$K \cdot 10^4$	a	Литература
Полистирол	Бензол	25	1,0	0,74	8
Полиметилметакрилат	Бутилкетон	25	0,68	0,72	9
Полиметилметакрилат	Ацетон	25	0,75	0,70	
Поливинилацетат	Ацетон	25	1,88	0,69	51
Поливиниловый спирт	Вода	50	5,9	0,67	44
Натуральный каучук	Толуол	25	5,0	0,67	19
Поликапроамид	Серная кислота	25	2,9	0,78	11
Полигексаметиленадипамид	90 %-ная муравьиная кислота	—	11	0,72	46
Полиэтилентерефталат	симм-Тетрахлорэтан — фенол (50/50 вес. %)	25	2,1	0,82	22
Полнизобутилен	Циклогексан	30	2,6	0,70	27a, 34a
	Диизобутилен	20	3,6	0,64	27a, 34a

сравнивать один образец полимера с другими известными образцами, пользуясь значениями их логарифмической приведенной или относительной вязкости. Например, если известно, что для получения пленки с заданными свойствами требуется поливинилхлорид с определенной величиной логарифмической приведенной вязкости, то известная логарифмическая приведенная вязкость нового образца является достаточной характеристикой для вновь синтезированного поливинилхлорида с ожидаемыми свойствами.

В некоторых случаях удобнее определять только относительную вязкость. В табл. 5 приведены приблизительные минимальные значения логарифмической приведенной вязкости для некоторых классов полимеров.

Таблица 5

Приблизительные минимальные значения
логарифмической приведенной вязкости
для некоторых классов полимеров

Полимеры	Логарифмическая приведенная вязкость
Полнамиды	0,8
Полнуретаны	0,4
Поли мочевины	0,4
Полиэфирь	0,5
Винильные полимеры	0,9

Полимеры, имеющие значения логарифмической приведенной вязкости, близкие к величинам, приводимым в таблице, должны обладать хорошими прочностными характеристиками, что обуславливает возможность их применения для изготовления различных изделий.

В описываемых ниже методиках определения вязкости концентрация растворов выражается в граммах на 100 мл растворителя, т. е. 0,5% соответствует 0,5 г/100 мл.

А. Определение относительной вязкости

Относительную вязкость можно определить как отношение времени истечения раствора полимера к времени истечения чистого растворителя в том же самом вискозиметре при одинаковой температуре. (Строго говоря, относительная вязкость есть отношение кинематических вязкостей раствора и растворителя. Принимая для разбавленного раствора и растворителя одну и ту же плотность и используя один и тот же вискозиметр как для раствора, так и для растворителя, можно считать, в большинстве случаев, отношение времен истечения за относительную вязкость.)

Значения относительной вязкости используются обычно для вычисления характеристической или логарифмической приведенной вязкости полимера. Относительную

вязкость легко определять, но ее величина гораздо больше зависит от концентрации полимера, чем от величины молекулярного веса.

Измерения относительной вязкости удобно проводить в термостатированной бане при 30°. Целесообразно, чтобы температура бани всегда была выше комнатной, даже в жаркую погоду. В этом случае не требуется регулирования охлаждением. Для этих операций пригодны вискозиметры Каннон-Фенске серий 100, 200, 300, 400 и 500, вискозиметры Фишера № 13-616 или эквивалентные им*. Очень важно, чтобы вискозиметры были очищены от пыли, частиц полимера и других загрязнений.

Характер применяемого растворителя зависит от изучаемого полимера. В общем продолжительность растворения полимера в растворителе не должна превышать 30 мин. Желательно, чтобы полимер растворялся при комнатной температуре, хотя нагревание допустимо, если не происходит деструкция полимера. Деструкцию можно обнаружить, определяя значение вязкости с интервалами примерно 1 час. Ниже приводится методика определения относительной вязкости разбавленного (не более 1%) раствора.

Берут навеску 125 ± 1 мг сухого образца и переносят ее количественно в пробирку. Если необходима концентрация раствора, отличная от 0,5%, то берут соответственно большее или меньшее количество образца. Жидкие образцы взвешивают прямо в пробирке.

Точно отмеряют $25 \pm 0,05$ мл растворителя и вливают в пробирку, содержащую образец. Перемешивают вручную, например спиральной проволокой, или механическим способом, например дисковой мешалкой (рис. 10), приводимой в движение мотором. При приготовлении раствора пробирку можно заменить маленькой колбочкой Эрленмейера с притертой пробкой. В этом случае

* Указанные типы вискозиметров в Советском Союзе распространены мало. Для определения вязкости разбавленных растворов полимеров лучше пользоваться видоизмененным вискозиметром типа вискозиметра Уб-ли де с вискозиметром который позволяет работать с малыми количествами вещества; Работы С. Р. Высокомолекулярные соединения, 1, 197 (1957) — Пр

можно применять магнитную мешалку. Растворитель ни в коем случае не должен испаряться, изменяя концентрацию раствора, при любых последующих операциях.

После того как образец полностью растворится, раствор фильтруют через грубый стеклянный фильтр в 50-миллилитровую колбу или в другой подходящий сосуд и доливают до метки недостающее количество растворителя. Выбирают вискозиметр, в котором скорость истечения растворителя не меньше 100 сек и (предпочтительно) не больше 200 сек. Ставят вискозиметр в вертикальное перевернутое положение и погружают конец капиллярной трубки в чистый растворитель. Растворитель засасывают через верхнюю (широкую) трубку до тех пор, пока он не заполнит оба шарика и большую часть капилляра (рис. 38). Вынимают из мензурки и, держа вискозиметр в перевернутом состоянии, дают жидкости спускаться до тех пор, пока мениск не достигнет точно градуировочной отметки на рабочем капилляре. Когда жидкость дойдет до метки, вискозиметр быстро переворачивают и удаляют избыточную жидкость с трубки.

Рис. 38. Наполнение вискозиметра.

Вискозиметр в вертикальном положении погружают в баню при постоянной температуре на некоторое время, чтобы его содержимое приняло температуру бани. Обычно достаточно 5 мин, если температура бани порядка 20—40°, и 10 мин, если температура бани выше 40°. После установления равновесной температуры при проведении измерений температуру бани следует поддерживать постоянной, с колебаниями не более $\pm 0,05^\circ$.

Во время установления равновесной температуры растворитель стекает в нижний резервуар, и в нижнюю часть прибора может попасть пузырек воздуха. Все такие пузырьки удаляют, поднимая и опуская при помощи груши раствор в вискозиметре.

После того как растворитель примет температуру бани, прилагают давление к широкому плечу вискозиметра (или отсасывают через капилляр) до тех пор, пока жидкость не заполнит первый шарик до высоты примерно 1 см над меткой между шариками. Затем следует убедиться, что растворитель не содержит пузырьков воздуха. Дают жидкости свободно вытекать и определяют время, в течение которого мениск жидкости проходит от верхней метки до нижней. Это время истечения растворителя. Снова засасывают жидкость вверх и измеряют время истечения, которое должно совпадать с первым измерением в пределах 0,2 сек. Определение времени истечения продолжают до тех пор, пока не будут получены три значения, совпадающие в пределах 0,2 сек.

Затем берут около 10 мл профильтрованного испытуемого раствора, заливают его в тот же вискозиметр (он должен быть предварительно вымыт и высушен) и заполняют последний, как описано выше. Помещают в водяную баню, доводят до равновесной температуры и определяют время истечения, как описано выше. Необходимо получить три значения времени истечения раствора, совпадающие в пределах 0,2 сек. Относительная вязкость:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_2}{t_1},$$

где t_2 — время истечения раствора (в секундах); t_1 — время истечения растворителя (в секундах).

Б. Определение логарифмической приведенной вязкости [45]

Логарифмическую приведенную вязкость вычисляют из относительной вязкости разбавленного (не более 1%) раствора полимера. Относительную вязкость определяют, как описано в предыдущем разделе.

Природа используемого растворителя и концентрация полимера влияют на логарифмическую приведенную вязкость, но значительно меньше, чем на относительную вязкость. В общем чем лучше растворитель, тем выше наблюдаемая логарифмическая приведенная вязкость данного полимера. Аналогично чем выше концентрация тем ниже наблюдаемая логарифмическая приведенная вязкость. Температура влияет лишь постольку, поскольку она влияет на растворяющую способность растворителя и на деструкцию полимера. Результаты, полученные при 30 и 25°, обычно согласуются в пределах точности, обеспечиваемой этим методом. Полученные результаты должны иметь точность в пределах 0,04 абсолютных единиц в пределах значений логарифмической приведенной вязкости до 5 единиц. Логарифмическую приведенную вязкость вычисляют по следующему уравнению:

$$\eta_{\text{лп}} = \lg \eta_{\text{отн}}/C,$$

где C — концентрация полимера в граммах на 100 мл растворителя; обычно $C = 0,50$; $\lg \eta_{\text{отн}}$ — натуральный логарифм относительной вязкости разбавленного (не более 1%) раствора полимера.

Для полимеров, имеющих при 30° ограниченную растворимость, необходимо иметь специальную баню для работы при высоких постоянных температурах. Например, полиуглеводороды, такие, как полиэтилен или поли(4-метилпентен-1), удовлетворительно растворимы только при 130° в растворителях типа декалина, содержащего 0,2% антиокислителя, например фенил- β -нафтиламина. Этот полимер растворяют в декалине, взяв концентрацию 0,1 г вместо обычных 0,5 г. Для растворения используют паровую баню, где теплоносителем является монометилловый эфир этиленгликоля с температурой кипения 125°. Затем раствор фильтруют через предварительно нагретое сито с величиной отверстий 200 меш, изготовленное из нержавеющей стали, в пробирку, погруженную в баню, температура которой $130 \pm 0,1^\circ$. Отбирают 10 мл раствора горячей пипеткой (не засасывать ртом!) в соответствующий вискозиметр (Каннон-Фенске, серия 75), погруженный в баню. Оставляют на

10 мин для достижения температурного равновесия и определяют логарифмическую приведенную вязкость, как описано выше.

В. Определение характеристической вязкости

Характеристическая вязкость $[\eta]$ описывается уравнением

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{лн}} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{\text{уд}})/C$$

Характеристическую вязкость получают экстраполированием на нулевую концентрацию значений логарифмической приведенной вязкости или приведенной удельной вязкости. Значение вязкости, получающееся при нулевой концентрации, принимается за характеристическую вязкость. Обычно одновременно строят кривые зависимости от концентрации как логарифмической приведенной, так и приведенной удельной вязкости. Величина характеристической вязкости должна быть одной и той же в обоих случаях. Если эти величины не совпадают, обычно берут среднее значение.

Для пахождения характеристической вязкости необходимо провести не менее трех (желательно четыре-пять) измерений логарифмической приведенной или приведенной удельной вязкости при различных концентрациях (от 0,1 до 0,5 г на 100 мл растворителя).

Методика проведения эксперимента та же, что и описанная в предыдущих разделах для определения $\eta_{\text{вн}}$ и $\eta_{\text{лн}}$.

Описание методики определения молекулярного веса полимера вискозиметрическим методом, данное в этом разделе, сжато и не обосновано математически. Оно приводится главным образом для того, чтобы ознакомить читателя с простейшими экспериментальными методиками. Более полное описание методик применительно к поливинилхлориду и полиолефинам дается в стандартах ASTM [3], а подробная теория и другие вопросы по этому методу рассмотрены в ряде статей [2, 28, 52].

Г. Метод концевых групп

Для определения молекулярных весов ниже 25 000 вискозиметрия и другие физические методы, упомянутые в предыдущем разделе (осмосметрия, методы светорассеяния, седиментации и диффузии), становятся ненадежными. В этом случае хорошие результаты дает метод, основанный на определении концевых групп. Таким образом, этот метод дополняет другие. Метод концевых групп дает среднечисловое значение молекулярного веса и может быть применен только тогда, когда молекула полимера имеет концевую группу (или группы), не происходит потерь концевых групп в результате побочных реакций, не появляются новые концевые группы в результате разветвления и все концевые группы могут быть точно определены [2, 15]. Концевые группы могут быть определены в некоторых случаях и у винильных полимеров, например при использовании инициаторов, имеющих группы, идентичные функциональным [26], элементарным анализом [40] или при помощи радиоактивного элемента [12]. Очень важно, чтобы при этом был известен механизм полимеризации, что позволило бы с уверенностью говорить о локализации остатка инициатора или меченого атома на одном или на обоих концах цепи.

В конденсационных полимерах, у которых имеются группы $-\text{CO}_2\text{H}$ или $-\text{NH}_2$, прямое титрование обычно является эффективным средством определения концевых групп [27, 36, 48, 54]. Методики заключаются в использовании подходящего инертного растворителя для ацидиметрического или алкалиметрического титрования и, следовательно, применение их зависит от пределов растворимости полимера. Гидроксильные группы в полиэфирах определяются по реакции гидроксильных групп с реагентом, образующим титрующиеся при взаимодействии со спиртами группы, например уксусный ангидрид [39] или янтарный ангидрид [22]. Гидроксильные группы в полиэфирах могут быть также определены методом инфракрасной спектроскопии [49].

На выбор метода для определения функциональных групп влияют следующие факторы:

а) Растворитель. Используемый растворитель должен растворять полимер, но не мешать применению данного аналитического метода. Например, муравьиная кислота является прекрасным растворителем для нейлона, но в ней нельзя проводить прямое ацидиметрическое титрование. Вообще говоря, образец не обязательно должен хорошо растворяться в растворителе; как правило, достаточно использовать 0,1%-ные растворы.

б) Наличие примесей. Во многих случаях о примесях, которые могут присутствовать в полимере, можно судить заранее, если известен метод получения полимера. Например, полиамиды, полученные поликонденсацией из солей диаминов с дикарбоновыми кислотами в расплаве, часто не содержат примесей, а при получении полиамидов из хлорангидридов они обычно содержат соли, которые трудно удалить и которые серьезно мешают во многих методах. Кроме того, следует принимать во внимание, что при очистке полимера переосаждением или отмывкой в нем может оставаться некоторое количество растворителя.

в) Присутствие других функциональных групп. Наличие других функциональных групп часто мешает определению. Например, аминогруппы мешают определению гидроксильных концевых групп. Поэтому такие группы должны отсутствовать*.

г) Молекулярный вес и структура полимера. Если молекулярный вес превышает 25 000, то применение метода концевых групп в общем становится ненадежным. Степень разветвления, или сшивания, является другим фактором, который влияет как на растворимость полимеров, так и на концентрацию концевых групп.

* Наличие аминогрупп, действительно, мешает определению карбоксильных и гидроксильных групп, однако это не значит, как полагают авторы, что в этом случае нельзя произвести определение всех функциональных групп. При одновременном присутствии амино- и гидроксильных групп можно производить, например, суммарное определение обоих типов групп путем ацетилирования, а в параллельной пробе — определить аминогруппы титрованием и по разности найти содержание гидроксильных групп. Для определения карбоксильных групп в присутствии аминогрупп проводят титрование в присутствии формалина («формольное титрование»). — *Прим. ред.*

Поскольку выбираемая методика в любом случае во многом зависит от индивидуальности полимера, здесь не приводятся никаких общих методов. Однако в гл. 3, синтез 76, дается метод определения концевых групп —ОН и —СО₂Н в полиэфирах с низким молекулярным весом. Этот метод также используется в синтезах некоторых типов полиэфирных смол, описанных в гл. 7. Там же описывается метод определения содержания эпоксидных концевых групп в низкомолекулярных эпоксидных смолах.

Д. Другие методы исследования полимеров

Как криоскопические, так и эбулиоскопические методы дают среднечисловой молекулярный вес [15]. Если молекулярный вес исследуемого вещества слишком велик, то уменьшается разница между температурами кипения или температурами замерзания раствора и растворителя. Поэтому применение этих методов в общем ограничивается молекулярными весами не более 30 000.

3. КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Характерной особенностью полимеров является то, что они могут быть полностью аморфными, частично аморфными, частично кристаллическими или почти полностью кристаллическими. Можно получить монокристаллы линейного полиэтилена [25, 34]. Очень часто возникает необходимость определить, является полимер частично кристаллическим или полностью аморфным.

Наиболее эффективным методом установления наличия или отсутствия кристаллических областей в полимерах является дифракция рентгеновских лучей [17, 43]. Однако этот метод здесь не рассматривается.

Кристалличность очень часто наблюдается в полимерах, которые имеют мало или не имеют совсем разветвленных цепей или поперечных связей, для которых характерна регулярность и симметрия структуры вдоль основной цепи и которые имеют полярные группы или группы с высокой энергией связи. Указанные структурные особенности оказывают на свойства полимера в основном такое же влияние, как и в случае простых орга-

нических соединений: те факторы, которые способствуют образованию более простых упаковок и взаимному притяжению полимерных цепей, благоприятствуют образованию кристаллических областей в полимерах. Полимеры, аморфные в момент получения, иногда могут быть частично пересведены в кристаллическое состояние путем нагревания, обработкой плохим растворителем, медленным охлаждением расплавленного полимера и т. д. В результате таких обработок собственное молекулярное движение полимерной цепи часто оказывается достаточным для установления равновесного состояния, что необходимо для кристаллизации. Детальное теоретическое описание кристалличности полимеров дано Манделькерном [36].

У кристаллических полимеров за точку плавления кристаллитов (T_m) принимается температура, при которой исчезают (при равновесных условиях) последние следы кристаллов. Для определения этой температуры с большой точностью разработаны сложные методики [29]. Одним из наилучших методов является определение рентгенографическим способом температуры исчезновения кристаллической решетки при нагревании. Неудобство этого метода заключается в необходимости длительного нагревания (не менее 24 час). В качестве простейшего лабораторного метода определения кристалличности можно рекомендовать наблюдение двойного лучепреломления в образце полимера с использованием для этой цели поляризационного микроскопа с обогреваемым столиком. Момент исчезновения двойного лучепреломления соответствует точке плавления.

А. Определение точки плавления кристаллитов (T_m)

Образец нагревают на обогреваемом столике микроскопа (рис. 39) (не обязательно под азотом) и отмечают температуру, при которой исчезает окраска при наблюдении между скрещенными николями.

Эта методика применима для исследования любого волокна, пленки или другого материала, который проявляет окраску (двойное лучепреломление), будучи помещенным между скрещенными николями, и не разру-

шается при повышенных температурах за довольно непродолжительное время наблюдения.

В неориентированных кристаллических полимерах наблюдается два вида двойного лучепреломления: а) двойное лучепреломление, обусловленное напряжением внутри образца, которое характеризуется бриллиантовой игрой окраски в начале нагревания и которое исчезает, когда температура приближается к точке плавления, и б) двойное лучепреломление, обусловленное кристаллическостью образца, которое характеризуется светло-желтой или белой окраской образца и которая остается до достижения точки плавления. Эта окраска быстро исчезает в узком интервале температур и сливается с темным полем. Неорганическими примесями, дающими двойное лучепреломление, можно пренебрегать, поскольку они обычно имеют высокую температуру плавления и могут быть легко опознаны.

Для определения двойного лучепреломления можно использовать любой хороший микроскоп, снабженный 5X и 10X окулярами и объективами, оптическими поляризатором и анализатором и изолированным или металлическим столиком. В частности, может быть использован юнитрон поляризационный микроскоп, модель MPS (Юнайтед Сайентифик К°), который модифицирован нагревательным столиком Кофлера. В качестве менее сложного прибора может быть модифицирован с помощью диска поляроидной пленки на окулярной трубке и диска на источнике света обычный лабораторный микроскоп (рис. 39).

Оптика должна быть помещена в оправу, приспособленную к обогреваемому столику. Ниже описывается

Рис. 39. Столик микроскопа с обогревом

методика работы с юнитрон микроскопом, но основные приемы применимы для работы с любым микроскопом.

Если в качестве образца используют пленку, то ее разрезают по крайней мере на 10 кусочков размером не более $0,1 \times 1 \times 1$ мм каждый. Кусочки помещают в центр предметного стекла и сдвигают их осторожно так, чтобы они оказались рядом друг с другом, но не перекрывались. Накрывают кусочки покровным стеклом. Помещают предметное стекло на столик, направляют свет и, используя $5 \times$ объектив и $10 \times$ окуляр, выбирают поле, где частицы образца хорошо распределены, с небольшим количеством комков и гроздьев. Тепловой поток направляют сверху и накрывают столик покровным стеклом.

Если известна приблизительная точка плавления с точностью $\pm 10^\circ$, то, начиная с 20° ниже ожидаемой температуры, образец нагревают так, чтобы температура повышалась на $0,1^\circ$ в минуту. Оставляют образец отжигаться при этих условиях на 30 мин. Таким образом в образце устраняются внутренние напряжения, которые могут вызвать двойное лучепреломление. Затем скорость нагрева устанавливают такой, чтобы температура повышалась со скоростью 1° в минуту. Снова фокусируют микроскоп с $10 \times$ объективом и $10 \times$ окуляром, совмещают анализаторы и отмечают температуру (T_d), при которой исчезает первая полимерная частица. Затем отмечают температуру (T_f), при которой исчезает последняя полимерная частица. Не нужно обращать внимания на маленькие светлые пятна, которые продолжают оставаться при температуре, значительно выше той, при которой образец полностью теряет свою окраску.

Если приблизительная точка плавления образца не известна, то вновь фокусирует микроскоп, используя $10 \times$ объектив и $10 \times$ окуляр. Совмещают анализаторы. Устанавливают скорость нагревания 10° в минуту вплоть до 250° . Отмечают температуру (T_m), при которой исчезает последняя частица образца.

Помещают охлаждающий блок, который был предварительно охлажден в ледяной воде, на нагреваемый столик. Приготавливают и помещают на предметный столик свежую порцию образца, как описано выше. Отжигают

образец около 30 мин, принимая найденную величину T_m за приблизительную точку плавления кристаллитов, и затем определяют точку плавления, как описано выше.

При охлаждении расплавленного полимера кристалличность обычно снова проявляется, и определение может быть повторено. Если образец не становится кристаллическим после охлаждения, то кристалличность может быть восстановлена обработкой соответствующим растворителем или путем механической обработки. Ориентация в кристаллическом полимере не мешает определению температуры плавления кристаллитов, а обычно даже помогает, так как двойное лучепреломление в ориентированных кристаллических образцах обычно ярче и исчезновение окраски наблюдается более отчетливо.

Вычисление. Пусть T_i и T_f — температуры, при которых первая и последняя частицы образца соответственно сливаются с фоном.

$$\text{Точка плавления кристаллитов} = T_m = (T_i + T_f)/2.$$

Следует иметь в виду, что аморфные полимеры, имеющие некоторую ориентацию молекул (например, растянутая пленка) проявляют двойное лучепреломление, наблюдаемое в поляризационном микроскопе. Это преломление исчезает вблизи температуры стеклования и не проявляется вновь при охлаждении. Следует также иметь в виду, что кусочки разрезанного образца неориентированного полимера вводят некоторое добавочное двойное лучепреломление вокруг острых линий среза вследствие ориентации при срезе. Следовательно, такие образцы будут казаться более блестящими вокруг линий среза при наблюдении между скрещенными николями.

4. ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ (T_g)

Аморфный полимер ниже определенной температуры можно рассматривать как твердое стекло; выше этой температуры материал обычно мягок или эластичен. Температура, при которой наблюдается этот переход,

называется температурой стеклования (T_g), раньше применялось название «температура перехода второго рода» [16]. Выше T_g имеет место более свободное перемещение отдельных участков цепи полимера.

T_g определяется по изменению некоторых физических свойств твердого полимера (например, термического коэффициента расширения, удельного объема, динамического модуля упругости, теплоемкости или диэлектрической постоянной) в зависимости от температуры. Точка перегиба на кривой, полученная таким образом, принимается за температуру стеклования. Для большинства гомополимеров, имеющих кристаллические и аморфные области, есть общее эмпирическое правило, что температура стеклования T_g составляет $2/3$ от температуры плавления кристаллитов T_m , если обе температуры выражены в $^{\circ}\text{K}$ [10]. У симметрично построенных полимеров (например, у полиэтилена, поливинилиденфторида) T_g составляет $1/2$ от T_m в $^{\circ}\text{K}$ [15а].

T_g по существу характеризует явление, а не является истинной физической постоянной. Это одна из наиболее трудно определяемых физических величин в полимерах. Экспериментаторы, используя различные методы, различные образцы и по-разному интерпретируя результаты, часто получают для одного и того же образца заметно различающиеся величины. Поэтому правило двух третей или одной второй, рассматриваемое выше, является приемлемым методом оценки результатов. Ограничение, естественно, заключается в том, что полимеры не всегда имеют определенную точку плавления кристаллитов.

Величина T_g может быть использована для подбора температуры вытягивания пленок или нитей и для других видов переработки полимеров. Вытягивание нитей, например, должно проводиться при T_g или при несколько более высокой температуре. Положение T_g на термомеханической кривой характеризует также температурные пределы применимости полимеров. В табл. 6 приведены приблизительные температуры стеклования для типичных полимеров и даны температуры плавления кристаллитов T_m тех полимеров, в которых эти температуры четко определены.

Таблица 6

Температура стеклования некоторых полимеров

Полимер	T_m	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\frac{T_g}{T_m} \frac{K}{K}$	Ссылка
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	—	75	—	20
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	—	0	—	53
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{цис-CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	27	-72	0,67	10
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{транс-CH}_2-\text{C}=\text{CHCH}_2- \end{array}$	60	-53	0,67	47
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \\ -\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}- \end{array}$	265	50	0,60	10
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \\ -\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}- \end{array}$	50	-70	0,63	10
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \\ -\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \end{array}$	270	80	0,65	10
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	123	—	50

Поскольку определение T_g требует до некоторой степени специализированного оборудования, подробная методика здесь не приводится. Если в лаборатории имеется оборудование для дифференциального термического анализа, то эта методика применима для определения как T_g , так и T_m [35].

Детальное обсуждение явления плавления кристаллитов и стеклования полимеров имеется в статье Баина [18] *.

5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. Температура перехода в текучее состояние

Для многих полимеров одним из наиболее простых определений является определение температуры, при которой образец полимера становится визуально мягким или расплавленным и оставляет след на горячей металлической поверхности при умеренном давлении [11]. Полимер может стать тягучим или мягким до расплавления, особенно если он в значительной степени аморфен.

Если полимер имеет очень высокий молекулярный вес, он может показывать аномально высокую T_f вследствие высокой вязкости расплава. Некоторые полимеры разлагаются до плавления. Температура, при которой происходят такие явления, должна быть отмечена так же, как T_f или область T_f .

Это испытание дает некоторую практическую характеристику поведения полимера в условиях переработки. Оно может служить также указанием на температуры, которые следует поддерживать при прессовании, литье под давлением и при других видах переработки, а также указанием на термическую стабильность полимера.

Для высококристаллических полимеров T_f может находиться в довольно узких пределах, обычно на несколько градусов ниже точки плавления кристаллитов. У аморфных полимеров T_f лежит в более широком интервале температур, причем часто наблюдается заметное размягчение при более низкой температуре. Значение T_f может быть найдено, в какой бы форме ни был полимер, например в виде порошка, нанесенного шпателем

* Более подробное рассмотрение и современное освещение вопроса о фазовых переходах и стекловании полимеров можно найти в следующих работах: 1) Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960 г.; 2) Кобеко П. П., Аморфные вещества, АН СССР, 1952 г. — Прим. ред.

на нагреваемую поверхность, или в виде пленки, или в виде цилиндрика, которым проводят по нагреваемой поверхности (рис. 40). При этом испытании может быть также определена термореактивность полимеров. Термореактивные полимеры после охлаждения и повторного нагрева обычно оказываются неплавкими.

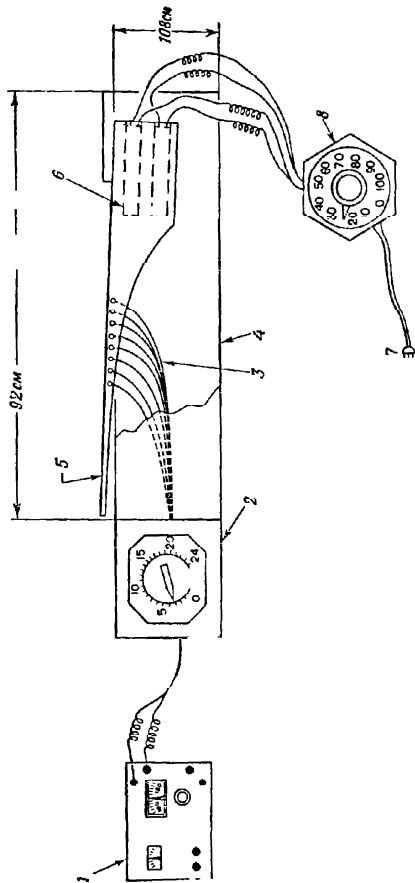
Удобным прибором для приблизительной оценки T_T является модифицированный брусок (столик) Денниса



Рис. 40. Определение температуры текучести полимера.

[23], показанный на рис. 41; температура между концами бруска измеряется потенциометром в нескольких точках. Такой брусок может быть использован для определения температуры плавления полимера вплоть до $350\text{--}400^\circ$. Это испытание до некоторой степени субъективно, особенно для аморфных полимеров, но имеет ряд преимуществ: оно не сложно, осуществляется быстро и дает общую характеристику возможного термического режима переработки полимера.

Следует иметь в виду, что аморфным полимерам нельзя приписывать никакой определенной «точки плавления», так как плавление есть явление, относящееся только к кристаллическим материалам. Температура перехода в текучее состояние, определяемая данным методом, означает только то, что было сказано об этом выше: это температура или область температур, при



и с. 41 Аппарат для определения температуры тегучеси.

1 — нуль-гальванометр; 2 — переключатель на 24 точки; 3 — хромель-алюминиевые термолары; 4 — ящик; 5 — латунная пластинка (ширина 1,25 см, длина 76 см); 6 — нагреватель на 250 вт; 7 — вилка; 8 — трансформатор.

которой полимер при соприкосновении с поверхностью в определенных условиях оставляет на ней след. Поэтому эта характеристика применима как к аморфному, так и к кристаллическому материалу.

Б. Ртутный метод Дюрана

Кроме описанного в предыдущем разделе метода определения температуры перехода полимера в текучее состояние, разработаны также другие методики, которые имеют специфическое применение к некоторым классам полимеров. Одним из них является ртутный метод Дюрана [24], который был широко использован для характеристики растворимых плавких эпоксидных смол до их отверждения. По этому методу определяется температура, при которой определенное количество ртути, помещенное на поверхность смолы, продавливается сквозь эту смолу. Рекомендуется следующий метод определения характеристики эпоксидных смол, синтез которых описан в гл. 7.

3 г смолы помещают в пробирку 17×150 мм и нагревают до плавления. Термометр помещают в расплав. Затем смолу охлаждают до комнатной температуры или (во льду) до полного застывания полимера, после чего в пробирку наливают 50 г ртути. Пробирку с содержащим нагретую на бане со скоростью 2°C в минуту. Температура, при которой смола появляется на поверхности ртути, принимается за точку размягчения или плавления. Определение следует проводить в вытяжном шкафу (под колпаком).

Метод применим к любому классу полимеров, которые не разлагаются и достаточно текучи при нагревании. Необходимо соблюдать стандартизованные условия (вес смолы и ртути, размер пробирки, тип термометра, скорость нагрева и т. д.), для того чтобы можно было получить сравнимые данные для различных образцов полимеров. Ртутный метод Дюрана не требует никакого специального оборудования и может проводиться быстро, причем при соблюдении стандартизованных условий субъективность в оценке сведена до минимума.

В. Определение пенетрации по Вика

Для многих твердых пластических материалов термическая характеристика заключается в нахождении температуры, при которой имеет место определенное изменение в структуре материала при заданном давлении. Например, в методе Вика [4, 32, 47] игла (имеющая площадь острия 1 мм^2) при определенном давлении (обычно не превышающем 1 кг) вдавливается в поверхность стандартного образца (минимальная ширина 18 мм , толщина 3 мм), который нагревается с заданной скоростью (50° в час). Температура, при которой наблюдается погружение иглы на 1 мм , принимается за точку размягчения, или температуру пенетрации. Это испытание применено к полиэтилену, полистиролу и полиакрилатам с точностью до 2° . Для мягких образцов поливинилхлорида, поливинилиденхлорида и некоторых других эластомеров область размягчения слишком велика, чтобы получить такую точность.

Г. Метод кольца и шара

В этом методе точка размягчения полимера соответствует температуре, при которой образец, находящийся на горизонтальном кольце, продавливается на 25 мм под давлением стального шарика, находящегося на образце [5]; при определении образец нагревается на водяной бане. Этот метод применим для смол типа фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных. Условия этого испытания должны быть постоянными от определения к определению и должны тщательно контролироваться, чтобы получать приемлемо воспроизводимые результаты.

6. РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Растворимость полимеров является одной из наиболее важных характеристик. Из полимеров, не стабильных в расплавленном состоянии, изделия часто могут быть получены только из растворов. Определение молекулярного веса по вязкости раствора и другими методами также требует подбора подходящего растворителя.

**Некоторые распространенные системы
полимер — растворитель**

Полимер	Растворитель
Полиамиды	Кислые растворители: муравьиная кислота, <i>m</i> -крезол
Полисульфамиды (имеющие группы —NH)	Основные растворители: 10%-ный водный раствор NaOH, диметилформамид
Полиуретаны	Хлорзамещенные растворители: метиленхлорид, хлороформ, смеси метиленхлорида или хлороформа с 10—20% (по весу) метанола
Полиэфиры	Хлорзамещенные растворители: трихлорэтан, дихлорбензол (см. также полиуретаны)
Виниловые полимеры	Кетоны, ароматические углеводороды, циклические эфиры хлорзамещенные растворители (см. ниже специальные примеры)
Поливиниловый спирт	Вода
Полвинилхлорид	Тетрагидрофуран, диоксан, хлорзамещенные углеводороды
Полвинилацетат	Ацетон, метилэтилкетон
Полистирол	Ксилол, бутилацетат, четыреххлористый углерод
Эфиры полиакриловой и метакриловой кислот	Метилэтилкетон, тетрагидрофуран
Полнакрилнитрил	Диметилформамид, диметилсульфоксид, этиленкарбонат
Полимерные углеводороды	«Декалин», бензол, ксилол
Большинство кислород-, азот- или серусодержащих полимеров (не трехмеры)	Серная кислота (иногда с разложением)
Смолы в растворимом состоянии, до образования поперечных связей	Кетоны, кислоты, спирты, вода, простые эфиры, углеводороды галогензамещенные растворители (см. ниже примеры)

Продолжение

Полимер	Растворитель
Алкидные смолы типа глифталей (также модифицированные)	Ацетон, метилэтилкетон, уксусная кислота, бутилацетат, толуол
Фенолформальдегидные смолы	Спирт, ацетон, целлозольв
Мочевинно- или меламино-формальдегидные смолы	Вода, бутанол, толуол (когда смола частично этерифицирована)
Эпоксидные смолы	Этилендихлорид, бензол, диоксан

Как и следовало ожидать, степень кристалличности и молекулярный вес полимера влияют на его растворимость. По этой причине растворимость данного полимера может меняться от образца к образцу. В табл. 7 приводится список растворителей для некоторых важных типов полимеров.

Полимеры с трехмерной структурой не обладают нормальной растворимостью. Такие полимеры могут только набухать в некоторых растворителях. Факт набухания сам по себе не является доказательством наличия поперечных связей, так как полимеры с ограниченной растворимостью могут вести себя аналогично. Но если полимер не растворяется в ряде растворителей, типичных для полимеров данного класса, и, кроме того, не плавится, он обычно рассматривается как трехмер. Если только нет убедительных доказательств противоположного.

Растворимость в серной кислоте, как правило, характерна для полимеров с функциональными группами. Однако в ней и в других сильноокислых растворителях, таких, как трифторуксусная кислота, может происходить деструкция.

Смеси растворителей иногда более эффективны, чем чистый растворитель: например, смеси спирт — бензол для некоторых производных целлюлозы, сероуглерод —

ацетон для поливинилхлорида и нитрометан — вода для полиакрилонитрила. Смешанные растворители обычно более эффективны, когда каждый компонент является слабым растворителем этого полимера или когда растворители взаимодействуют между собой, например, за счет водородных связей.

Структура полимерных молекул во многих случаях оказывает такое же влияние на растворимость и точку плавления, как и в случае органических соединений. Так, кристалличность, высокая симметрия, водородные связи, высокая полярность, жесткость цепи и стереорегулярность в цепи обуславливают более высокую точку плавления и худшую растворимость. Для быстрого качественного определения растворимости можно рекомендовать следующую методику.

Небольшое количество полимера (около 0,1 г) смешивают в пробирке с ~2 мл растворителя и тщательно перемешивают. Указанием на растворение служит появление полос во время перемешивания. Растворение обычно облегчается при применении полимера в тонкоизмельченном состоянии. Если при комнатной температуре нет никаких признаков растворения, смесь следует осторожно нагреть до точки кипения растворителя.

Если полимер растворяется, следует дать раствору охладиться, для того чтобы выяснить, остается полимер в растворе или осаждается. Если полимер набухает в растворителе, но не растворяется, необходимо испытать родственные растворители, чтобы проверить, обнаруживается эффект растворения в одном растворителе или в их смеси. Набухание без растворения, даже в наиболее сильно действующих на данный тип полимера растворителях, следует считать указанием на наличие трехмерной структуры. Однако многие смолы трехмерного строения могут содержать экстрагируемые фракции, а последние могут иметь сильно разветвленную структуру. Эти фракции в большинстве случаев имеют относительно низкий молекулярный вес, и они еще не достигли стадии сшивания.

Бимен и Крамер [11] для описания кажущегося взаимодействия полимеров с растворителем предложили следующие категории растворимости полимеров:

- 0 — Не действует горячий растворитель
- 1 — Расплавляется или становится клейким в горячем растворителе
- 2 — Частично растворим в горячем растворителе
- 3 — Растворим в горячем растворителе, осаждается при охлаждении
- 4 — Растворим в горячем растворителе, остается растворимым в холодном состоянии
- 5 — Растворим в холодном растворителе

Теоретические вопросы растворимости полимеров и растворов рассмотрены Флори [28], Бильмейером [13], Хагинсом [33], Шпурлином [42] и др. *

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams C. H., Bourke R. J., Jackson G. B., Taylor J. R., Polymer Evaluation Handbook, Armed Service Technical Information Agency (ASTIA), Document No. AD 110557; Wright Air Development Center Report 56-399.
2. Методы исследования полимеров, под ред. П. Аллена, Издательство, Москва, 1961.
3. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 9, D 1243-58T; D 1601-58T, Philadelphia, 1958, pp. 530, 534.
4. Ibid., D. 1525 58T, p. 406.
5. Ibid., E 28 58T, p. 1893.
6. Bailey W. J., Golden H. R., J. Am. Chem. Soc., 76, 5418 (1954).
7. Barb W. G., J. Polym. Sci., 37, 515 (1959).
8. Bawn C. E. H., Freeman R. F. J., Kamaliddin A. R., Trans. Far. Soc., 46, 1107 (1950).
9. Billmeyer F. W., de Than C. B., J. Am. Chem. Soc., 77, 4763 (1955).
10. Beaman R. G., J. Polym. Sci., 9, 470 (1952).
11. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polym. Sci., 21, 223 (1956).
12. Bevington J. C., Melville H. W., Taylor R. P., J. Polym. Sci., 14, 463 (1954); 12, 449 (1954).

* О растворимости полимеров и о свойствах растворов см. также: Гликман С. А., Введение в физическую химию высокополимеров, Саратов, 1959 г. — *Прим. ред.*

13. Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, Издательский центр, Москва, 1958.
14. Blout E. R., Idelson M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4909 (1958).
15. Воннар R. N., Dimbat M., Stross F. H., Number Average Molecular Weights, Interscience Publishers, New York, 1958.
- 15a. Boyer R. F., J. Appl. Phys., **25**, 825 (1954).
16. Boyer R. F., Spencer R., Advances in Colloid Science, vol. II, Interscience Publishers, New York, 1946.
17. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, Издательский центр, Москва, 1957, гл. 10 и 11.
18. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, Издательский центр, Москва, 1957, гл. 12.
19. Carter W. C., Scott R. L., Magat M., J. Am. Chem. Soc., **68**, 1480 (1946).
20. Clash R. F., Jr., Rynkiewicz L. M., Ind. Eng. Chem., **36**, 279 (1944).
21. Coffman D. D., Berchet G. J., Peterson W. R., Spanagel E. W., J. Polym. Sci., **2**, 306 (1947).
22. Conix A., Makromol. Chem., **26**, 226 (1958).
23. Dennis L. M., Shelton R. S., J. Am. Chem. Soc., **52**, 3128 (1930).
24. Durrans T. H., J. Oil Colour Chem. Assoc., **12**, 173 (1929), C. A., **23**, 4355 (1929).
25. Eppe R., Fischer E. W., Stuart H. A., J. Polym. Sci., **34**, 721 (1959).
26. Evans M. G., J. Chem. Soc., 1947, 266.
27. Fijolka P., Lenz I., Runge F., Makromol. Chem., **23**, 60 (1957).
- 27a. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., **65**, 372 (1943).
28. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
29. Flory P. J., Mandelkern L., Hall H. K., Jr., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2532 (1951).
30. Goldberg A. I., Hohenstein W. P., Mark H., J. Polym. Sci., **2**, 503 (1947).
31. Hardy D. V. N., J. Soc. Chem. Ind. Trans., **67**, 426 (1948).
32. Houwink R., Plastomers and Elastomers, vol. III, p. 53, Elsevier, New York, 1948.
33. Huggins M. L., Physical Chemistry of High Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1958.
34. Keller A., O'Connor A., Disc. Faraday Soc., **25**, 114 (1958).

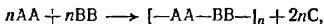
- 34a Krigbaum W. R., Flory P. J., J. Am. Chem. Soc. 75, 1775 (1953).
35. Mackey T. E. частное сообщение.
36. Mandelkern L., Chem. Rev., 56, 903 (1956)
37. Mark H., Der Feste Korper, 1938, 65—104; Houwink R., J. prakt. chem., 1957, 15 (1940).
38. Marvel C. S., Vest R. D., J. Am. Chem. Soc., 79, 5771 (1957)
39. Ogg C. L., Porter W. L., Willits C. O., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 394 (1945)
40. Price C. C., Tate B. E., J. Am. Chem. Soc., 65, 517 (1943).
41. Schaeffgen J. R., Flory P. J., J. Am. Chem. Soc. 70, 2709 (1948).
42. Spurlin H. M., J. Polym. Sci., 3, 714 (1948).
43. Statton W. O., ASTM, Spec. Tech. Publication, No. 247, Philadelphia, 1959.
44. Staudinger H., Warth H., J. prakt. chem., 155, 261 (1940).
45. Staudinger H., Heuer W., Ber., 63, 222 (1930).
46. Taylor G. B., J. Am. Chem. Soc., 69, 635 (1947).
47. Überreiter K., Z. phys. Chem., B45, 361 (1940).
48. Waltz J. E., Taylor G. B., Anal. Chem., 19, 448 (1947).
49. Ward I. M., Trans. Faraday Soc., 53, 1406 (1957).
50. Weir C. F., Leser W. H., Wood L. A., Rubber Chem. Technol., 24, 366 (1951).
51. Wagner R. H., J. Polym. Sci., 2, 21 (1947).
52. Физические методы органической химии, под ред. А. Вейсбергера, т. II, Издательство, Москва, 1952
53. Wiley R. H., Brauer G. M., J. Polym. Sci., 3, 647 (1948).
54. Zahn H., Rathgeber P., Mell. Text., 34, 719 (1953).

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ И МИГРАЦИОННАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

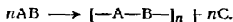
Реакции конденсации являются наиболее распространенным типом реакций синтеза, применяемых в органической химии. Не удивительно поэтому, что многие из них успешно используются для синтеза полимеров из дифункциональных соединений. Общей особенностью всех реакций конденсации является взаимодействие двух молекул с образованием новой связи и выделением молекулы простого вещества:



где A и B — взаимодействующие молекулы, C — новое простое вещество. Если при взаимодействии молекул, содержащих две функциональные группы, способные к реакции конденсации, правильно подобраны условия реакции, образуется полимер. Исходные мономеры для поликонденсации могут быть типа AA или BB или типа AB. Реакцию поликонденсации можно представить уравнениями:



и

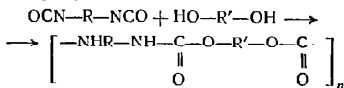


В качестве примера можно назвать гексаметилендиамин (AA), адипиновую кислоту (BB), ϵ -аминокапроиновую кислоту (AB). Типов реакций конденсации очень много, и большинство из них были использованы для получения полимеров. В табл. 8 указаны некоторые типичные соединения, способные вступать в реакции поликонденсации по одному из вышеприведенных уравнений, где A и B — части молекул с различными функциональными группами.

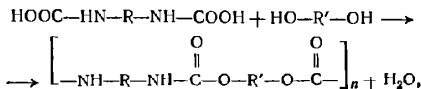
Таблица 8

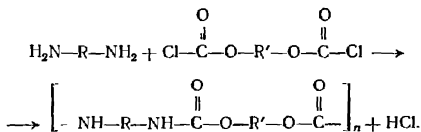
A	B	Полимер	C
R-OH	R-COOH	Полиэфир	H ₂ O
R-NH ₂	R-COCl	Полнамид	HCl
R-NH ₂	R-NH-COOR	Полимочевина	ROH
R-NH ₂	R-COOH	Полиамид	H ₂ O
R-OH	R-COCl	Полиэфир	HCl
R-COOH	R-COOH	Полиангидрид	H ₂ O
R-SH	R-Cl	Политиоэфиры	HCl
R-SO ₂ Cl	R-NH ₂	Полисульфонамиды	HCl
R-NH ₂	R-NH-COSH	Полимочевина	H ₂ S
R-OCOCl	R-NH ₂	Полиуретан	HCl

Полимеры, образующиеся при таких реакциях поликонденсации, принято называть конденсационными полимерами, однако этот термин включает любые полимеры, из структуры которых следует, что они могли бы быть получены реакцией конденсации. Например, при присоединении гликоля к тиизоцианату образуется полиуретан, который по своей структуре по этому определению является конденсационным полимером, хотя он был получен не реакцией поликонденсации, а реакцией миграционной полимеризации, без выделения низкомолекулярного продукта:



Конденсационным полимером его можно назвать потому, что легко представить себе его синтез любой из следующих реакций поликонденсации:





Поэтому в данной главе будут рассмотрены методы синтеза конденсационных полимеров, получаемых как реакцией поликонденсации соединений с функциональными группами, так и реакцией миграционной полимеризации. Примером последней является уже упоминавшаяся реакция гликолей с диизоцианатами.

Прежде чем начать обсуждение этих процессов, необходимо подчеркнуть, что хотя реакции конденсации и присоединения принципиально и практически хорошо известны большинству химиков-органиков, эти же реакции, ведущие к синтезу полимеров, имеют, помимо применения полифункциональных мономеров, еще и то существенное отличие, что они должны протекать с очень высокими выходами. В то время как в органической химии реакция, идущая с выходом основного продукта 90%, считается превосходным препаративным методом, в случае получения высокомолекулярного полимера поликонденсация должна протекать с выходом, близким к 100% (за исключением реакций межфазной поликонденсации). Последние несколько процентов выхода реакции означают взаимодействие концевых групп длинных молекул между собой с образованием продукта с очень большим молекулярным весом. Для достижения такого эффекта необходимо, чтобы основная реакция не сопровождалась побочными реакциями, в результате которых происходит потеря концевых групп, и образование боковых цепей, а исходные мономеры должны быть чрезвычайно чистыми. В большинстве случаев (но не всегда) при проведении поликонденсации необходимо применять исходные мономеры в строго эквимольных количествах.

В некоторых случаях в процессе реакции может происходить разветвление. Случай такого разветвления показан ниже на примере реакции гликоля с диизоцианата-

$$\sim\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{NH}-\text{C}}-\text{O}\sim + \text{OC}\downarrow\sim \longrightarrow \sim\text{R}-\underset{\underset{\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \vdots \end{array}}{\diagdown}}{\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{N}}}-\text{C}-\text{O}\sim$$

Описываемые методы синтеза полимеров в данной главе расположены, насколько это возможно, по классам полимеров: полиамиды, полиуретаны, полимочевины и т. д. Примеры специфических полимеробразующих реакций (например, реакция содержащих активный атом водорода соединений с галоидангидридами) разбросаны по всей главе. Обсуждение некоторых наиболее важных вопросов теории поликонденсации и миграционной полимеризации приводится перед описанием данной реакции. Непосредственно после основных синтезов включены также некоторые примеры химических реакций самих полимеров. Эти примеры подчеркивают применимость

обычных органических реакций к полимерам. С другой стороны, они показывают изменение свойств в зависимости от изменения структуры. Хотя многие экспериментальные методики имеют большое сходство, они часто повторяются; поскольку отличаются в деталях. Например, описание методики поликонденсации в расплаве приводится как для полиамидов, на примере получения полигексаметиленадипинамида, так и для полиэфиров, на примере получения полиэтилентерефталата. Для синтеза ряда других полимеров применяется та же методика, но с различными вариациями.

В большинстве случаев при синтезе необходимо применение вакуума, а в некоторых случаях — нагревание в запаянных ампулах, где развивается большое давление. И в том и в другом случае необходимо соблюдение мер техники безопасности. Если экспериментатор непосредственно имеет дело с повышенным давлением или вакуумом, руки должны быть в предохранительных перчатках, а лицо защищено маской или предохранительными очками. В любом случае в лабораторной практике настойчиво рекомендуется надевать защитные очки.

I. ПОЛИАМИДЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СОЕДИНЕНИЯ

Образование амидов при взаимодействии первичных или вторичных аминов с карбоновыми кислотами — реакция хорошо известная в органической химии. Эта же реакция с дифункциональными мономерами является удобным методом получения полиамидов и родственных им полимеров. Реакция обычно проводится при нагревании смеси мономеров при температуре более высокой, чем температура плавления получающегося полимера, и обычно с применением высокого вакуума или в токе инертного газа (иногда и то и другое), что способствует удалению последних следов воды и тем самым увеличению степени завершенности реакции. Проведение реакции поликонденсации в расплаве ограничивается термической устойчивостью исходных мономеров и получаемого полимера.

При поликонденсации мономера АА с мономером ВВ существенным фактором является эквимоларность

соотношения компонентов, что обычно обеспечивается предварительным получением средних солей диамина и дикарбоновой кислоты. В случае аминокислоты, т. е. реагента АВ, необходимая эквимоллярность обеспечивается самим строением мономера. Классическим примером поликонденсации диамина с дикарбоновой кислотой может служить синтез полигексаметиленадипинамида из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты [4]. Название «найлон» первоначально употреблялось в качестве собирательного названия всех линейных синтетических полиамидов, которые далее различаются добавлением к этому названию цифр, характеризующих составные части полимера. Так, названный выше полимер — это найлон-66, поскольку в остатке диамина (обозначаемом первым) содержится 6 атомов углерода, в остатке кислоты также 6 атомов углерода. Найлон из тетраметилендиамина и себаценовой кислоты — найлон-410, а из ϵ -капролактама — найлон-6; в последнем случае 6 — число атомов углерода в структурной единице.

Полиамиды — высокоплавкие полимеры, свойства которых в большой степени определяются значительным межмолекулярным взаимодействием с образованием водородных связей (донором в этой реакции является —NH, акцептором $>C=O$ -группы). Полиамиды обычно легко кристаллизуются и часто оказываются высококристаллическими уже непосредственно после синтеза. Зависимость температуры плавления от строения полиамидов описана в некоторых пособиях [2—4]. Вообще говоря, чем больше расстояние между амидными группами, тем ниже температура плавления полиамида. К этому следует добавить, что полиамиды, полученные из дикарбоновых кислот или диаминов с нечетным числом атомов углерода, имеют более низкую температуру плавления, чем полиамиды, полученные из соответствующих мономеров, содержащих четное число атомов углерода.

Данные табл. 9 иллюстрируют это положение.

Синтез полиамида-66, описываемый ниже, является типичным примером поликонденсации в расплаве. Большинство алифатических полиамидов может быть получено по этой методике. Для надежного обеспечения эквимоллярности исходных компонентов рекомендуется

Таблица 9

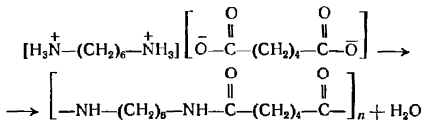
Полиамид	Температура плавления, °C	Полиамид	Температура плавления, °C
46	308	410	236
56	223	510	186
66	265	610	228

применять соли диаминов и дикарбоновых кислот, пример получения которых приводится ниже.

1. Синтез соли гексаметилендиамина и алипиновой кислоты (соль АГ)

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 14,60 г (0,10 моля) адипиновой кислоты. Кислоту растворяют в 110 мл абсолютного спирта при нагревании и затем охлаждают до комнатной температуры. К охлажденному раствору добавляют раствор 11,83 г (0,102 моля) гексаметилендиамина (т. кип. 90—92°/14 мм; т. пл. 41—42°) в 20 мл абсолютного спирта. Смешение сопровождается разогреванием. Вскоре происходит кристаллизация. После выдерживания в течение ночи соль отфильтровывают, промывают холодным абсолютным спиртом и высушивают на воздухе до постоянного веса. Выход составляет 25,5 г (97% теоретич.). Применяемый избыток диамина (2%) необходим для получения соли, содержащей избыток диамина, так как последний является более летучим компонентом и может быть утерян при высушивании соли и при поликонденсации. Кристаллическая соль белого цвета плавится при 196—197°; рН 1%-го водного раствора соли имеет значение около 7,6 (определенное потенциометрически). Отклонение значения рН на 0,5 обычно допустимо, особенно в сторону больших значений. Нарушение эквимолярного соотношения компонентов в соли может быть исправлено при перекристаллизации или последующей добавкой небольшого количества недостающего компонента. Соли с высоким и низким значениями рН их растворов можно смешивать до получения смеси с необходимым значением рН.

2. Синтез полигексаметиленадипинамида (найлона-66) * [22]



* В Советском Союзе распространены названия «анид» и «полиамид-64». — Прим. ред.

20 г соли АГ загружают в ампулу при помощи специальной воронки (см. гл. 2). В верхней части ампулы делают перетяжку, нагревая паяльной горелкой. Ампулу соединяют с трехходовым краном, через который можно подключить или к вакуум-насосу или к источнику азота небольшого давления. Воздух вытесняется из ампулы попеременным эвакуированием до 0,5 мм остаточного давления и заполнением азотом. Проведя 3—4 таких цикла, ампулу запаивают под вакуумом, помещают в стычной кожух, открытый сверху, погружают в солевую баню и нагревают 1,5—2 часа при 215°.

С нагретой ампулой необходимо обращаться осторожно, так как она может взорваться. Солевая баня спереди защищена специальным устройством, имеющим сбоку отверстия для доступа к ампуле. При работе с запаянной ампулой руки необходимо защищать асбестово-кожаными перчатками или специальными перчатками (шоферскими, перчатками для фехтования). Нагревание в запаянной ампуле приводит к образованию низкомолекулярного полиамида в условиях, исключающих удаление летучего диаминна. Если нет специальной солевой бани с защитой, ампулу можно нагревать в металлическом кожухе на паровой бане или на бане со сплавом Вуда. Металлический кожух должен окружать ампулу полностью, но должен быть открыт сверху. Необходимо предусмотреть дополнительную защиту всей аппаратуры прозрачным щитом.

После завершения первой стадии реакции ампулу удаляют из бани и охлаждают до комнатной температуры. Затем помещают ее за щит, наносят на стекло в верхней части ампулы зарубку (алмазом или стеклорезным ножом), после чего вскрывают. В некоторых случаях при нагревании расплава в запаянной ампуле могут образовываться такие газы, как аммиак и угольная кислота, и в этом случае даже и в охлажденной до комнатной температуры ампуле может развиваться значительное давление.

К открытой ампуле (которая в дальнейшем будет называться конденсационной пробиркой) припаивают горло с боковым отводом, укрепляют ее в зажиме в вертикальном положении и боковой отвод соединяют с ловушкой емкостью 50 мл, которая через трехходовой кран может быть соединена с вакуумной линией или с источником азота. На верхнюю часть пробирки надевают короткий кусок вакуумной каучуковой трубки, через которую вставляют капиллярную трубочку, доходящую до дна пробирки и соединенную с источником азота (низкого давления). Конец трубочки можно опускать до дна пробирки только тогда, когда полиамид расплавлен. Воздух удаляют из пробирки попеременным эвакуированием и заполнением азотом. Затем ее нагревают на паровой бане при температуре 270° (см. гл. 2). После 30—60 мин нагревания при атмосферном давлении кран осторожно переключают на вакуум и продолжают нагревание в вакууме (0,2—1,5 мм) около 1 часа. Поликонденсацию заканчивают по достижении максимальной вязкости расплава, что оценивают визуально по замедлению скорости пробукливания через расплав пузырьков азота. Кран переключают на азот, пробирку заполняют азотом, конец газоподводящей трубочки поднимают выше поверхности расплава и баню удаляют. Пробирку

охлаждают, не прекращая медленного тока азота. Во время охлаждения пробирка должна быть завернута в полотенце для защиты от кусков стекла, которые могут отлетать при растрескивании пробирки.

Твердый белый непрозрачный полимер освобождают от пробирки, разбивая ее и счищая остатки стекла напильником. Логарифмическая приведенная вязкость (для 0,5%-ного раствора в *м*-крезоле) имеет значение 1,0–1,4; г пл. полиамида 265°. Полиамид растворим в муравьиной кислоте. Волокна и пленки могут быть получены или из расплава или из раствора в муравьиной кислоте.

Описанный выше метод иногда применим для поликонденсации эквимольных количеств диамина и диэфира дикарбоновой кислоты, отвешенных непосредственно в ампулу (см. синтез № 14). В этом случае при поликонденсации выделяется спирт.

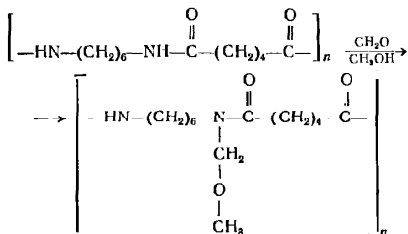
Разновидностью метода получения полиамида из соли является поликонденсация в пробирочном автоклаве. Это безопаснее и удобнее, но не позволяет вести визуальное наблюдение за ходом процесса [11]. Полимеры, разлагающиеся ниже их температуры плавления, иногда могут быть получены методом поликонденсации в твердом состоянии. Сначала проводят предварительную поликонденсацию до образования низкомолекулярного полимера, который затем измельчают в соответствующей мельнице. Соли диаминов и дикарбоновых кислот с температурой плавления выше 225° могут непосредственно использоваться в этом методе. Сама поликонденсация проводится при нагревании измельченного полимера или высокоплавкой соли в вакууме, в токе азота, что создает условия для лучшего удаления низкомолекулярного продукта реакции. Методом поликонденсации в твердом состоянии могут быть получены не только полиамиды, но и другие полимеры. Случаем применения метода поликонденсации в твердом состоянии является синтез полиэфира (см. синтез № 58).

Примером *N*-алкилирования полиамидов может служить реакция полиамида с формальдегидом, приводящая к получению частично *N*-мегоксиметилированного продукта. Глубокие изменения в свойствах полученного производного полиамида являются результатом уменьшения количества межмолекулярных водородных связей. Температура плавления полиамида понижается,

растворимость увеличивается (включая растворители некислого характера), и полиамид становится в какой-то мере каучукоподобным. Все эти изменения в свойствах углубляются с повышением степени замещения.

Так, N-метоксиметилированный полиамид-66 со степенью замещения 36% и содержащий небольшое количество метилольных групп, плавится при 150° и растворяется не только в сильных кислотах, но и в 80%-ном водном этаноле. Исходный полиамид, употребляемый для этой реакции, можно получить по методикам, описанным ранее.

3. Синтез N-метоксиметилированного найлона-66 [19]



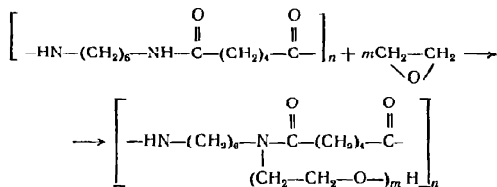
60 г найлона-66 растворяют при температуре 60° и перемешивании в 180 г 90%-ной муравьиной кислоты и к полученному раствору добавляют раствор 60 г параформальдегида в 60 г метанола, нагретый до 60°. Последний раствор готовят нагреванием суспензии параформальдегида в метаноле при 60° и добавлением незначительного количества твердого едкого натра, после чего раствор становится прозрачным. Скорость прибавления раствора параформальдегида в первую минуту должна быть очень небольшой, чтобы не вызвать осаждения полиамида, а затем ее увеличивают так, чтобы завершить операцию за 3 мин. Через 10 мин после начала прибавления формальдегидного раствора быстро добавляют еще 60 г метанола и реакцию продолжают 30 мин. (Если время до начала прибавления второй порции метанола больше 10 мин, то получается полимер с меньшей степенью замещения.) Затем раствор выливают в 1700 мл смеси ацетона с водой (50/50 по объему) и постепенно добавляют концентрированный водный раствор аммиака, высаживающий N-метоксиметилированный полиамид в виде белого мелкого порошка. После фильтрования полиамид тщательно промыв-

вают водой и высушивают над P_2O_5 в вакуум-эксикаторе. Содержание метоксильных групп, определенное по методу Цейзеля, составляет 7,1%. Содержание метилольных групп определяется действием на раствор полнамида в 70%-ном спирте сульфитом натрия и титрованием выделившейся щелочи кислотой [72]. Количество метилольных групп в этом случае составляет 1,4%. Общая степень замещения (считая на метоксиметильные и метилольные группы) 36%. Температура плавления модифицированного полнамида $\sim 150^\circ$. Он растворим в 80%-ном водном спирте, муравьиной кислоте и м-крезоле. Длина полимерной цепи при модификации существенно не изменяется. Пленки, полученные полным из раствора в спирте, более эластичны, чем пленки из исходного полнамида.

Другим примером модификации полиамидов может служить реакция окиси этилена с найлоном-66, приводящая к получению полиамида, у которого часть атомов водорода амидных групп замещена на полиэтиленоксидные цепи [35]. Полученный продукт представляет собой привитой полимер, причем по сравнению с метоксиметилированным полиамидом в этом случае остается значительно большее количество мест в цепи, способных к образованию водородных связей. Несмотря на то, что при этой реакции в полнамид вводится значительное количество полиэтиленоксида, температура плавления полимера понижается незначительно (с 265 до 220° в случае 50% привеса) и растворимость ограничивается типичными растворителями для найлона, такими, как муравьиная кислота. Влияние полиоксиэтилирования аналогично внутренней пластификации, которая приводит к получению более каучукоподобного, гибкого полимера, но еще не обладающего ярко выраженными эластическими свойствами. Влияние боковых цепей проявляется главным образом в значительном снижении температуры стеклования (с 47° для исходного полиамида до -40° для модифицированного полиамида).

В приводимом ниже примере степень модификации может достигать до 50% (по весу). Необходимо при этом исходить из полиамида низкой кристалличности, вероятно, из-за трудности проникновения окиси этилена в кристаллические области. Преимущественный рост полиэтиленоксидных цепей по сравнению с образованием N-оксиэтилированного полиамида указывает на то, что окись этилена охотнее реагирует с гидроксильной, чем с амидной группой.

4. Синтез полиоксэтилированного нейлона-66 [35]



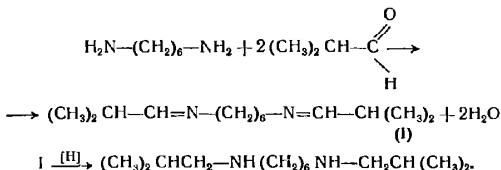
Для обеспечения большей реакционной способности полимера применяют образец нейлона-66 низкой кристалличности. Аморфный нейлон-66 можно получить нагреванием полиамида при 280° в конденсационной пробирке (на паровой бане) в атмосфере азота в течение нескольких минут и последующим охлаждением пробирки водой со льдом (*осторожно! необходимо применять защитный щит на случай растрескивания пробирки!*). Полиамид измельчают до величины помола 30 меш.

10 г полиамида загружают в автоклав из нержавеющей стали и туда же добавляют 50–60 г окиси этилена, предварительно охлажденной, чтобы уменьшить потери при загрузке. Автоклав закрывают и нагревают при 80° в течение 40 час на термостатированной масляной бане или в электрической муфельной печи. За менее короткий промежуток времени получается небольшой привес окиси этилена. Автоклав охлаждают льдом, осторожно открывают и нагревают для удаления избытка окиси этилена. Оксэтилированный полиамид получается в виде набухшей смолоподобной массы, которую тщательно промывают водой (например, несколько раз в обычном смесителе) и высушивают над P_2O_5 при 50° в вакууме. Привес, полученный в результате реакции, соответствует количеству привитых полиэтиленоксидных цепей. В данном примере он составляет около 50%. Полимер имеет температуру плавления около 220° и логарифмическую приведенную вязкость (для 0,5%-ного раствора в м-крезоле) только немного меньшую, чем у исходного полиамида. Пленки, полученные поливом из раствора в муравьиной кислоте, значительно более эластичны, чем пленки из исходного полиамида. Степень полимеризации полиэтиленоксидных боковых цепей составляет 5–7.

Влияние межмолекулярных водородных связей на свойства полиамидов опять-таки четко демонстрируется разницей в свойствах полигексаметиленсебацинамида (нейлон-610) и того же полиамида, у которого 60% атомов водорода амидных групп замещены на алкильные группы. Так, например, при замещении водорода имидной группы бутильными радикалами температура пла-

вления полиамида-610 снижается с 215 до 145° (при 60%-ном замещении). Если свойства волокна из найлона-610 сходны со свойствами волокна из найлона-66, то волокно из замещенного найлона-610 очень эластично.

5. Синтез N,N'-диизобутилгексаметилендиамина [91]



К 386 г (2,0 моля) 60%-ного водного раствора гексаметилендиамина добавляют при перемешивании 288 г (4,0 моля) перегнанного изомасляного альдегида. Температуру с помощью ледяной бани поддерживают равной 50—55°. Слой диальдимида отделяют от водного слоя и гидрируют без предварительного выделения и очистки по методике, описанной ниже.

Оксид платины (0,7 г) восстанавливают в отсутствие акцептора водорода при встряхивании суспензии катализатора в 50 мл абсолютного спирта с водородом в течение 10 мин при низком давлении. Дiallyдимины прибавляют к восстановленному катализатору в спирте и начинают гидрирование при комнатной температуре и давлении 3,8 атм. Когда водород уже больше не поглощается, катализатор удаляют фильтрованием и N,N'-динизобутилгексаметилендиамин перегоняют в вакууме на колонке высотой 25 см, заполненной мелкими спиральями. Фракцию, кипящую при 116—117°/3 мм, в количестве 365 г (81%) можно применять для последующего синтеза бса дополнительной очистки.

6. Синтез соли N, N'-диизобутилгексаметилендиамина и себаценовой кислоты (соль ДИБ С-10) [92]

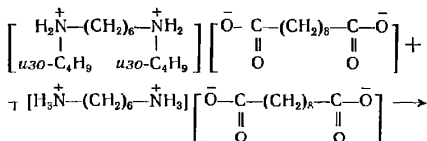
К раствору 48,5 г (0,24 моля) себаценовой кислоты в 200 мл абсолютного спирта добавляют 56,5 г (0,246 моля) N,N'-диизобутилгексаметилендиамина в 100 мл эфира. После тщательного перемешивания раствора приливают около 700 мл эфира. При охлаждении льдом соль кристаллизуется. Ее отфильтровывают, тщательно промывают на фильтре эфиром и высушивают на воздухе, рН 1%-ного водного раствора приготовленной таким образом соли имеет значение ~6,6. Соль растворяют в 200 мл абсолютного спирта. Полученный раствор желтого цвета обесцвечивают активированным углем и после фильтрования в него добавляют 800 мл эфира, содержащего 10 г N,N'-диизобутилгексаметилендиамина. После

кристаллизации соль фильтруют, промывают эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе. pH водного раствора этой соли составляет примерно 7,5. Сухая соль плавится при 137—138°. Выход 90 г (определение pH и замечания по приготовлению средней соли см. в описании синтеза № 1).

7. Синтез соли гексаметилендиамина и себациновой кислоты (соль-610)

Эту соль можно получить по прописи, приведенной для получения соли-66, только вместо адипиновой кислоты берется себациновая кислота, а молярное соотношение реагентов остается таким же. pH 1%-ного водного раствора соли-610 имеет значение около 7,6, т. пл. 170—172°, выход 85%.

8. Синтез полигексаметиленсебацинамида, частично содержащего изобутильные группы при азоте [92]

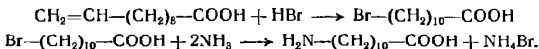


→ Сополимер с хаотическим распределением звеньев в цепи

Используются приемы и аппаратура, описанные при синтезе полигексаметиленадипинамида (синтез № 2). 12,90 г соли ДИБ С-10 (0,03 моля) и 6,36 г соли-610 (0,02 моля) загружают в ампулу, которую освобождают от воздуха и запаивают. Ампулу нагревают на паровой бане при 202° (м-крезол) в течение 16 час. N, N'-Диалкилдиамин реагирует значительно медленнее, чем соответствующие первичные диамны, вследствие чего нагревание в запаянной ампуле должно быть более продолжительным. Ампулу охлаждают и осторожно вскрывают (замечания по мерам предосторожности даны при синтезе нейлона-66). Далее припаивают боковой отвод, вводят капилляр, доходящий почти до дна пробирки, и последнюю заполняют азотом. Затем пробирку нагревают на паровой бане при 218° (нафталин) 0,5 часа при атмосферном давлении, затем переносят в паровую баню с температурой 275° (метилнафтиловый эфир), нагревая 45 мин при атмосферном давлении в медленном токе азота. Наконец, в течение последующих 6 час нагревания давление снижают до 1 мм. Полученный полнамид имеет т. пл. около 145°. Из расплава могут быть получены эластичные волокна. Пленки можно получать как из расплава, так и из раствора в 98%-ной муравьиной кислоте. Логарифмическая приведенная вязкость полнамида (0,5%-ный раствор в крезоле при 25°) составляет 0,6—0,8.

Если для поликонденсации применяют аминокислоту, то необходимость получения соли отпадает; в чистом препарате эквимоллярность реакционных групп гарантирована. В качестве примера можно привести синтез полиамида из 11-аминоундекановой кислоты [5, 97]. Мономер получают из ундециленовой кислоты, которую в свою очередь приготавливают из касторового масла. Полиамид имеет 11 атомов углерода между атомами азота в цепи, его т. пл. 185—190°, что является следствием уменьшения количества межмолекулярных водородных связей и наличия нечетного числа углеродных атомов в структурной единице. Этот полиамид также растворим только в сильных кислотах и фенолах.

9. Синтез 11-аминоундекановой кислоты [5]

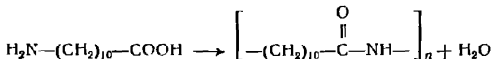


Раствор 82 г (0,44 моля) ундециленовой кислоты (т. пл. 24—25°) в 500 мл гексана, не содержащего олефинов, охлаждают при перемешивании до 0°. Раствор кислоты в гексане после приготовления выдерживают на воздухе с добавкой очень малых количеств (следов) перекиси бензоила. Через охлажденный раствор медленно пропускают газообразный бромистый водород, вводя его по внутренней трубке, погруженной ниже поверхности раствора. Непоглощенный бромистый водород необходимо улавливать.

Когда бромистый водород перестает поглощаться, смесь охлаждают до —20° льдом с солью и отфильтровывают выпавший твердый продукт. Если при —20° осадок не выпадает, то можно отогнать некоторое количество гексана. Полученную 11-бромкарбоновую кислоту дважды перекристаллизовывают из петролейного эфира и получают белое кристаллическое вещество с т. пл. 50°.

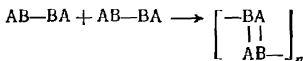
Смесь 100 г (0,38 моля) 11-бромундекановой кислоты, 300 г концентрированного водного аммиака и 200 г спирта перемешивают при 30° в течение 4-х дней. Избыток аммиака и спирта отгоняют на паровой бане при пониженном давлении, а остаток экстрагируют 1500 мл кипящей воды, которую затем охлаждают льдом. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и, если необходимо, перекристаллизовывают еще раз из 1 л кипящей воды. Полученную аминокислоту высушивают в вакууме при 50° в течение 5 час, затем над P_2O_5 в вакуум-эксикаторе. Выход около 49 г (64%), т. пл. 176°. Реакцию можно провести иначе, нагревая смесь аммиака и бромкарбоновой кислоты в количествах, указанных в предыдущем случае, при 60° в ампуле (автоклаве) при перемешивании в течение 10 час. Выделение проводят аналогично описанному выше. Выход 40 г (53%).

10 Синтез поли-11-ундеканамида [5]



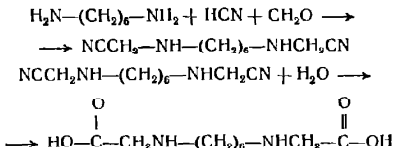
25 г очищенной 11-аминоундекановой кислоты загружают в трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой со стержнем и лопастями из нержавеющей стали, насадкой Клайзена для отгонки воды и газоподводящей трубкой. Воздух из колбы вытесняют азотом и начинают нагревание на металлической или масляной бане. В течение 10 час нагревают при 220°, пропуская ток азота через расплав. После того как из расплава вынута мешалка, реакционную массу охлаждают в токе азота и полимер извлекают, разбив колбу. Поликонденсацию небольших количеств аминокарбоновой кислоты (10—15 г) можно проводить в поликонденсационной пробирке. Азот, подводимый по капиллярной трубке, доходящей до дна пробирки, перемешивает расплав (см. общие указания в синтезе № 2). В этом случае применение вакуума не обязательно. Полиамид получается с количественным выходом. Его т. пл. 185—190°, логарифмическая приведенная вязкость 0,6—0,7 (0,5%-ный раствор в *m*-крезоле при 35°). Из расплава могут быть получены пленки и вытянуты нити.

Хотя большинство случаев поликонденсации аминокислот и карбоксильных групп относится к поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами (реакции AA + BB) или поликонденсации аминокислот (реакции AB), могут быть также случаи получения необычных полимеров, если в поликонденсацию вовлекаются мономеры, содержащие одновременно несколько реакционноспособных групп обоих типов. Так, например, гексаметилен-бис-иминоуксусная кислота при поликонденсации образует линейный полимер, цепь которого состоит из дикетопиперазиновых колец, связанных углеводородными участками, содержащими 6 атомов углерода [8]. В этом случае мономер можно отнести к типу AB - BA и реакцию можно изобразить следующим образом:



Несмотря на то что мономер является тетрафункциональным, благодаря возможности образования дикетопиперазиновых колец получается линейный полимер.

II. Синтез гексаметилен-бис-иминоуксусной кислоты [8]

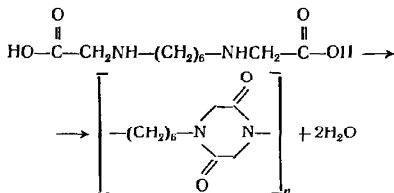


Осторожно! Может выделиться некоторое количество синильной кислоты! Работать в вытяжном шкафу с хорошей тягой!

В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой и холодильником, загружают 72,6 г (0,62 моля) гексаметилендиамина в 60 мл воды. Колбу охлаждают льдом и диамин нейтрализуют 127 г концентрированной (36%-ной) соляной кислоты. Далее, поддерживая температуру раствора равной 5—10°, приливают к нему раствор 86,8 г цианистого калия (1,33 моля) в 120 мл воды с такой скоростью, чтобы температура в колбе не превышала 10°. Затем в течение 1 час добавляют при перемешивании н температуре 5—10° 97,5 г 38%-ного раствора формалина (1,25 моля формальдегида). После прибавления всего раствора смесь перемешивают 3 часа при комнатной температуре. Далее раствор фильтруют и добавляют 70 г твердого поташа. Гексаметилен-бис-иминоацетонитрил отделяется в виде масляного слоя. Его отделяют от водного слоя декантацией или с помощью делительной воронки. Масло растворяют в 200 мл метанола, раствор высушивают над безводным сульфатом натрия, обесцвечивают 5 г активированного угля и фильтруют. Далее, если необходимо, бис-иминоацетонитрил можно высадить в виде гидрохлорида, добавляя концентрированную соляную кислоту. После перекристаллизации из метанола гидрохлорид плавится при 188—189° (с разлож.). бис-Иминоацетонитрил можно также выделить из раствора в метаноле, отгоняя последний (после высушивания) в вакууме водоструйного насоса. Остаток освобождают от неорганических солей, растворяя его в 200 мл абсолютного спирта, фильтруя и отгоняя спирт. Выход кристаллического бис-иминоацетонитрила 84 г (60%). Его гидролиз проводят при кипячении в течение 13 час со 160 г (0,5 моля) октагидрата гидроксида бария, растворенных в 3 л воды. Смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют 49 г (0,5 моля) концентрированной серной кислоты для осаждения сульфата бария, который затем отфильтровывают. Фильтрат упаривают на паровой бане в вакууме водоструйного насоса до выпадения значительного количества осадка. Осадок отфильтровывают и к фильтрату добавляют спирт. Выпавший при этом осадок отфильтровывают, объединяют с ранее выделенным осадком и перекристаллизуют из минимального количества горячей воды, добавляя спирт в количестве, достаточном для высаживания осадка. Гексаметилен бис-иминоуксусную кислоту отфильтровывают, промывают небольшим

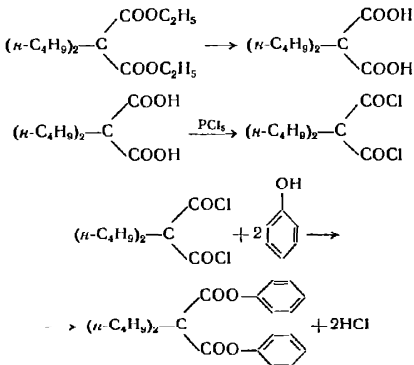
количеством спирта и высушивают в вакуум-экскаторе при 1 мм над P_2O_5 . Выход 68 г (80%), температура плавления при быстром нагревании 265—266° (с разлож.), размягчается при 257° С.

12. Синтез поли-N, N'-гексаметилен-2, 5-дикетопиперазина [8]



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную газоподводящей трубкой, доходящей до дна колбы, коротким воздушным холодильником и капельной воронкой, загружают 15 г гексаметилен-бис-иминноуксусной кислоты и 35 г перегнанного *м*-крезола, содержащего 0,04 г фосфорной кислоты. Смесь нагревают 30 час при 180° на масляной бане (можно и с перерывами), пропуская через реакционную массу медленный ток азота. В случае испарения части растворителя через капельную воронку добавляют свежую порцию *м*-крезола. Затем температуру в течение 20 час поднимают до 218° и далее в течение 3 час снижают давление до 15—20 мм. Растворитель при этом удаляется, и полимер остается в виде желто-оранжевого твердого блока. Его разбивают на куски, измельчают в порошок и экстрагируют из него *м*-крезол кипящим ацетоном. Логарифмическая приведенная вязкость полимера 0,6—1,0 (0,5%-ный раствор в *м*-крезоле при 25°); т. пл. 240°. Из расплава могут быть получены волокна. Эластичные упругие пленки, полученные из расплава, становятся мягкими и податливыми после погружения в воду. Полимер растворим в муравьиной и уксусной кислотах и в *м*-крезоле.

Полиамиды можно получать реакцией аминолитиза сложных эфиров дикарбоновых кислот диаминами. Обычно в этой реакции используют дифениловые эфиры (или замещенные электроотрицательными группами фениловые эфиры) или метиловые эфиры благодаря их большей реакционной способности. Тиоэфиры более реакционно-способны, чем их кислородные аналоги. В приведенном ниже примере исходят из дизамещенных дифениловых эфиров малоновой кислоты; незамещенные и монозамещенные эфиры малоновой кислоты слабо взаимодействуют с диаминами.

13. Синтез дифенилди-*n*-бутилмалоната [76]

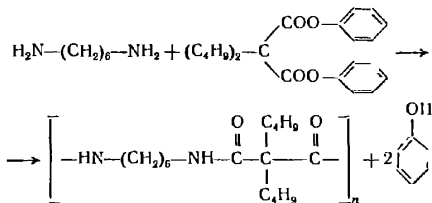
В трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, нагревают до кипения раствор 123 г (2,46 моля) едкого кали в 500 мл абсолютного спирта и из капельной воронки постепенно добавляют 100 г (0,38 моля) этилди-*n*-бутилмалоната. Гидролиз протекает очень быстро, и к концу реакции осаждается некоторое количество соли. После добавления эфира смесь кипятят 1—2 часа, затем охлаждают до комнатной температуры и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выпавший хлористый калий удаляют фильтрованием и осадок промывают эфиром. Порции эфира после экстракции и после промывки осадка объединяют и трижды экстрагируют 10%-ным водным раствором карбоната натрия порциями по 200 мл. Экстракт обесцвечивают активированным углем, охлаждают и подкисляют концентрированной соляной кислотой. При охлаждении до комнатной температуры выпадают кристаллы ди-*n*-бутилмалоновой кислоты, которые отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой и высушивают при 50° в вакуум-сушильном шкафу. Выход 78 г (98%), т. пл 160°.

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл загружают 78 г (0,36 моля) ди-*n*-бутилмалоновой кислоты и порциями добавляют 175 г (0,84 моля) PCl_5 , время от времени охлаждая колбу льдом. После загрузки всего количества PCl_5 и затухания первоначально бурной реакции смесь нагревают до кипения в течение 1,5 часа. Выделяющийся HCl необходимо улавливать. POCl_3 отгоняют от реакционной массы при атмосферном давлении (т. кип. 107°) на колонке высотой 25 см, а остаток разгоняют в вакууме. Хлорагидрид

ди-*n*-бутилмалоновой кислоты кипит при 160—178°/85 мм. Выход 48 г (57%).

50 г (0,2 моля) хлорангидрида нагревают с 41 г (0,44 моля) фенола при 200° на масляной бане до прекращения энергичного выделения HCl, на что обычно требуется более 3 час. Затем реакционную массу фракционируют в вакууме. Феннловый эфир кипит при 191—192°/2 мм, плавится при 49° и может быть перекристаллизован из спирта (1 г эфира на 3 мл спирта). Выход 44 г (60%).

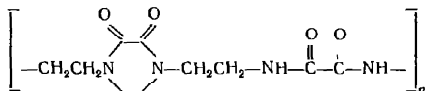
14. Синтез полигексаметиленди-*n*-бутилмалонамида [76]



Точно взвешенную смесь 2,95 г (0,0254 моля) гексаметилендиамина и 9,20 г (0,0250 моля) дифеннл-ди-*n*-бутилмалоната загружают в ампулу, которую затем попеременно эвакуируют и заполняют азотом (см. синтез № 2). Эвакуированную ампулу запаивают и нагревают 14 час на паровой бане при 210°. После охлаждения ампулу вскрывают, снабжают боковым отводом и газоподводящей капиллярной трубкой, доходящей до дна, и нагревают 1 час на паровой бане при 265° при атмосферном давлении, 15 мин при остаточном давлении 30 мм и, наконец, 5 час при давлении 3 мм. Все это время через расплав пропускают медленный ток азота. Пробирку охлаждают до комнатной температуры, разбивают и полимер очищают от стекла. Выход полимера количественный (не считая механических потерь). Логарифмическая приведенная вязкость 0,5—0,7 (0,5%-ный раствор в *m*-крезоле при 25°); т. пл. ~145°. Из расплава и из раствора в смеси хлороформа с метанолом (88/12 вес. ч.) можно получить прочные пленки. Полимер растворим также в спирте, *m*-крезоле, муравьиной кислоте.

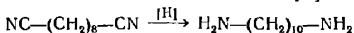
Из эфиров дикарбоновых кислот обычно легче других вступают в реакцию аминолиза эфиры щавелевой кислоты [74]. Исходя из этого, я также имея в виду, что щавелевая кислота разлагается при температуре плавления, синтез полиамидов из щавелевой кислоты обычно осуществляют реакцией эфиров щавелевой кислоты с диаминами в растворе при комнатной температуре. Скорость реакции в большинстве случаев очень высокая,

и реакция имеет экзотермический характер. В результате реакции образуется низкомолекулярный полимер, который выпадает из раствора в виде порошка. Затем его нагревают в расплаве до получения высокомолекулярного полиамида. Синтез полиоксамидов из диаминов с короткой цепью (не более 6 атомов углерода) в некоторых случаях представляет известные трудности из-за тенденции к разложению при плавлении. Полиоксамиды удалось получить также из таких диаминов, как триэтилен-тетрамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, который с избытком щавелевой кислоты, по-видимому, образует полимеры, содержащие в цепи циклические оксамидные группировки [10]:



Подобным же образом диамины с более короткой цепью, имеющие боковые заместители, могут быть успешно использованы для синтеза устойчивых при температуре плавления полиоксамидов [77, 98]. В примере, приведенном ниже, описан синтез полиоксамида на основе декаметиленадиамина.

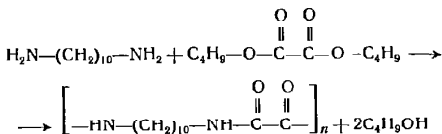
15. Синтез декаметиленадиамина [73]



В 1-литровый автоклав загружают 250 г динитрила себациновой кислоты, 250 мл диоксана и 15 г кобальта Ренея (в виде пасты в спирте). Воздух из автоклава вытесняют водородом и гидрирование проводят при давлении водорода 35 ат и температуре 120°. Водород подают в автоклав регулярно, через определенные промежутки времени до тех пор, пока он не перестает поглощаться. Автоклав охлаждают до комнатной температуры, давление снижают до атмосферного и раствор освобождают от катализатора фильтрованием. Диоксан отгоняют на короткой колонке в вакууме водяного насоса, нагревая на паровой бане. Осадок фракционируют на колонке со спиральной насадкой длиной 20 см в вакууме, в токе азота. Получают около 160 г (62%) декаметиленадиамина с т. кип. 139—141°/12 мм Т. пл. 60—61°. Если гидрирование проводить в присутствии 180 г безводного аммиака, выход можно поднять до 97%. Диамин должен сохраняться под азотом во избежание контакта с CO_2 и влагой воздуха.

Кобальт Реней, употребляемый в этом синтезе, можно получить [100, 104] суспендированием 50 г тонкоизмельченного сплава алюминия с кобальтом (50:50 по весу) в 300 мл кипящей воды в трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной холодильником и эффективной мешалкой. При энергичном перемешивании медленно добавляют раствор 50 г едкого натра в 100 мл воды и смесь кипятят 4 часа. После охлаждения жидкость декантируют и остаток опять кипятят 4 часа с раствором 50 г едкого натра в 300 мл воды. Воду вновь декантируют и катализатор отмывают от щелочи многократной промывкой свежими порциями воды при перемешивании с последующей декантацией. Окончательную промывку и декантацию проводят 95%-ным спиртом. Катализатор хранят под спиртом и употребляют в виде спиртовой пасты. Катализатор, будучи пирофорным, требует осторожности в обращении с ним.

16. Синтез полидекаметиленоксамида [9]



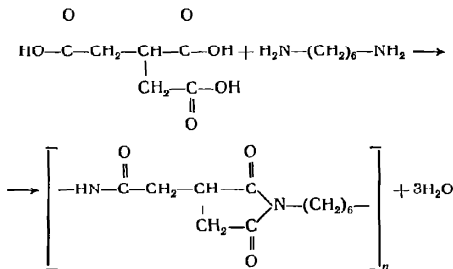
Употребляемый в этом синтезе дибутилоксалат должен быть освобожден от кислых примесей путем перемешивания в течение суток с 10% (по весу) сухого СаО в условиях, исключающих присутствие влаги. Смесь фильтруют и фильтрат разгоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 84°/0,85 мм. Декаметилендиамин готовят и очищают, как описано в предыдущем параграфе.

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, азотподводящей трубкой и хлоркальциевой трубкой, загружают раствор 17,23 г (0,10 моля) декаметилендиамина в 25 мл толуола (высушенного над металлическим натрием) и при перемешивании добавляют сразу 20,22 г (0,10 моля) дибутилоксалата (под азотом). Оставшийся оксалат споласкивают 15 мл сухого толуола и добавляют в колбу. Происходит выделение тепла, и через короткое время начинается образование белого твердого полимера. Перемешивание продолжают до тех пор, пока реакционная масса становится настолько вязкой, что мешалка останавливается. Логарифмическая приведенная вязкость полученного на этой стадии полиамида 0,15—0,25 (0,5%-ный раствор в серной кислоте при 25°). Спустя 2 часа после начала загрузки колбу нагревают до 270° на бане из сплава Вуда, непрерывно пропуская азот над реакционной массой (конец газопроводной трубки должен находиться над самой поверхностью реакционной массы). В процессе подъема температуры толуол отгоняется. При 270° реакционную массу выдерживают 1 час, затем ее охлаждают в токе азота. Полимер получается в виде твердого куска белого цвета. Логарифмическая приведенная вязкость 0,6—0,7

(0,5%-ный раствор в серной кислоте при 25°); т. пл. ~240°. Из расплава могут быть получены нити.

Образование смешанных полимеров, содержащих как амидные, так и имидные группы, происходит при поликонденсации трикарбаллиловой кислоты с диаминами. Менее регулярная структура макромолекул и уменьшение количества водородных связей (по сравнению с найлоном-66) делают получаемые полимеры несколько более низкоплавкими. Например, полимер из этилендиамина имеет т. пл. 170° (вместо 265° для найлона-66). В другом случае, когда легко происходит образование циклов, в результате реакции получают линейные полиамиды вместо ожидаемых трехмерных продуктов, несмотря на то, что функциональность мономеров равна 2,5.

17. Синтез полигексаметилентрикарбаллиламида [34]

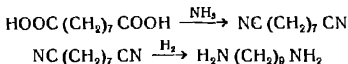


В ампулу загружают смесь 12,60 г (0,071 моля) трикарбаллиловой кислоты и 8,31 г (0,071 моля) гексаметилендиамина. Ампулу тщательно заполняют азотом, запаивают и нагревают 3 часа при 150°. Затем в течение 2 час температуру поднимают до 205° (нагреваемую ампулу загораживают щитом). Ампулу охлаждают, вскрывают, снабжают газоподводящей трубкой и боковым отводом, присоединенным к вакуумной системе. Ампулу нагревают при 218° в медленном токе азота, понижая давление до 1 мм. Через 2 часа газоподводящую трубку поднимают выше поверхности расплава и полимер охлаждают в токе азота. Логарифмическая приведенная вязкость полученного полимера (для 0,5%-ного раствора в м-крезоле

при 30°) равна 0,5; т. пл. $\sim 120^\circ$. Из расплава могут быть получены волокна. Дополнительные экспериментальные подробности см. в описании синтеза № 2.

При реакции диаминов с диэфирами пиромеллитовой кислоты (тетрафункциональной кислоты) можно получить линейные, растворимые полиамиды. Таким образом, иногда тетрафункциональное соединение при реакции с бифункциональным способно образовывать линейный полимер. В данном случае легкость образования внутримолекулярного пиромеллитимидного цикла позволяет использовать пиромеллитовую кислоту как бифункциональное соединение. (Пример получения линейного полимера из тетрамина и дикарбоновой кислоты см. в синтезе № 31.) Однако для поликонденсации нужно брать диамины с длинной углеродной цепью, поскольку с низкомолекулярным диамином образуются полимеры, неустойчивые при температуре их плавления. Жесткая, негибкая система пиромеллитимидных колец обуславливает значительное повышение температуры плавления полимеров, несмотря на небольшое количество водородных связей. Жесткость полимерной цепи сказывается также на повышении температуры стеклования полиамидов. Так, например, для полиамидов из нонаметиленадиамина и пиромеллитового ангидрида температура стеклования находится вблизи 100° , в то время как для нейлона-66 она имеет значение 47° .

18. Синтез ионаметиленадиамина [27]

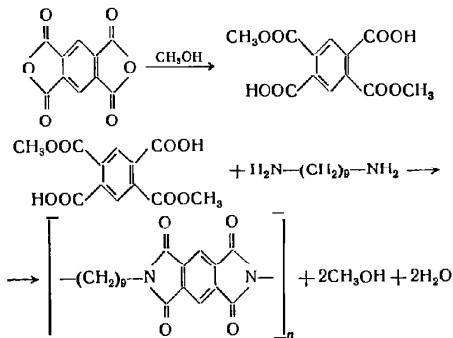


В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную газоподводящей трубкой, доходящей почти до дна колбы, и насадкой Клайзена с прямым холодильником, загружают смесь 250 г азеланиновой кислоты и 10 г фосфорной кислоты. Нагревая на бане из сплава Вуда, температуру поднимают до $115\text{--}120^\circ$ (до плавления кислоты). Через расплав с довольно большой скоростью непрерывно в течение 8 час пропускают безводный аммиак и температуру при этом поднимают до $290\text{--}300^\circ$. Из реакционной массы непрерывно отгоняется водный аммиак. Остаток в реакционной колбе фракционируют в вакууме. Получают 150 г (75%) динитрила азеланиновой

кислоты, кипящего при 145—150°/2 мм, который затвердевает при стоянии.

Гидрирование динитрила проводят так же, как это описано при синтезе декаметилендиамина (синтез № 15), при температуре 135°. Полученный нонаметилендиамин кипит при 80—82°/3 мм. Выход 70—80%.

19. Синтез полинонаметиленпиромелдитимида [27]



В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную защитной осушительной трубкой, помещают 6,08 г (0,0279 моля) диангидрида пиромеллитовой кислоты и 30 мл абсолютного метанола (диангидрид может быть предварительно перекристаллизован из уксусного ангидрида). Смесь взбалтывают вручную и осторожно нагревают на паровой бане до получения прозрачного раствора. Затем быстро добавляют 4,414 г (0,0279 моля) нонаметилендиамина и метанол отгоняют на паровой бане. Полученную соль, которая должна быть достаточно сухой, чтобы легко было с ней работать, переносят с помощью воронки с длинной ножкой в конденсационную пробирку, имеющую боковой отвод. В пробирку вставляют капиллярную газопроводящую трубочку, доходящую почти до дна (см. синтез № 2). Пробирку попеременно эвакуируют (при помощи масляного насоса) и заполняют азотом. Пропуская медленный ток азота (при атмосферном давлении), температуру повышают в течение 2 час до 130°, погружая пробирку в паровую баню из м-крезола, и в течение этого же времени отгоняются вода и метанол. Затем пробирку переносят в паровую баню с температурой 325° на 2 часа. Подводящую азот трубку поднимают над поверхностью расплава и пробирку охлаждают. Полимер вынимают, разбив пробирку. Выход полимера количественный (не считая механических потерь), т. пл. 325°.

Логарифмическая приведенная вязкость (для 0,5%-ного раствора в *m*-крезоле при 25°) 0,8 1,2 Из расплава при 340° могут быть сформованы прочные пленки.

«Эффект смешения» имеет место в продуктах поликонденсации в том случае, когда в реакцию вступают более двух бифункциональных молекул с образованием сополимера с хаотическим распределением звеньев [11]. Вообще говоря, для сополимеров с хаотическим распределением звеньев изменение таких свойств, как температура стеклования и температура плавления при переходе от одного гомополимера к другому, проходит через минимум, а растворимость — через максимальное значение. Исключение представляют сополимеры, построенные из так называемых «изоморфных» структурных элементов, т. е. элементов, способных взаимно заменять друг друга в одной и той же кристаллической решетке. Изменение физических свойств сополимеров последнего типа в зависимости от состава происходит линейно. В качестве примера можно назвать смешанный полиамид из *бис*-(3-аминопропилового) эфира, пентаметилсндиамина и адипиновой кислоты [24], который изоморфен гомополиаминам из адипиновой кислоты с каждым из названных диаминов.

При проведении реакции аминолиза в расплаве продукты поликонденсации имеют совершенно хаотическое распределение звеньев [12], а при низкотемпературной, необратимой поликонденсации (например, при реакции дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами) могут получаться сополимеры с упорядоченным распределением структурных единиц в цепи.

При реакции миграционной полимеризации в зависимости от строения мономеров и условий процесса получают сополимеры с хаотическим или упорядоченным распределением звеньев. Так, реакция присоединения диизоцианата к полиэфиру, содержащему концевые гидроксильные группы (синтез № 76), является примером получения блок-сополимера при реакции миграционной полимеризации.

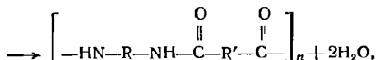
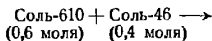
В приведенном ниже примере описан синтез смешанного полиамида из гексаметилендиамина, тетраметилендиамина, адипиновой и себаценовой кислот при моляр-

ном соотношении 0,6 моля соли-610/0,4 моля соли-46. Сополиамид при таком соотношении компонентов имеет наименьшую температуру плавления в данной серии. Сополиамид этой серии, обладающий максимальной растворимостью, получается при молярном соотношении компонентов 50:50. В табл. 10 приведены некоторые свойства смешанных и гомополиамидов [11].

Таблица 10

Полиамид	Температура течения полимера, °C	Температура плавления кристаллитов волокна, °C	Растворимость в 80%-ном спирте
610	228	225	Нерастворим
46	308	282	
610/46 (0,6/0,4)	155	167	Растворим

20. Синтез смешанного полиамида из соли СГ (соли-610) и соли ТГ (соли-46) [11]



где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_4-$ и $-(\text{CH}_2)_6-$; $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_4-$ и $-(\text{CH}_2)_3-$

Приготовление соли-610 описано в синтезе № 8. Соль-46 получают по методике, описанной в синтезе № 1 для соли-66, употребляя 2%-ный избыток диамина. Тетраметилендиамин предварительно очищают перегонкой в токе азота и сохраняют в атмосфере азота, чтобы избежать контакта с CO_2 и влагой воздуха. При перегонке отбирают фракцию, кипящую при $158-160^\circ/760$ мм. Температура плавления тетраметилендиамина $27-28^\circ$. Выход 95%. Средняя соль-46 имеет т. пл. $193-194^\circ$; 1%-ный водный раствор соли должен иметь $\text{pH} \sim 7,1$.

Поликонденсацию можно проводить так же, как это описано при получении полигексаметиленадипинамида (синтез № 2). Необходимо принимать меры безопасности при работе с запаиваемой ампулой. Смесь 4,685 г (0,02 моля) соли-46 и 9,553 г (0,03 моля) соли-610 загружают в ампулу, которую затем эвакуируют и заполняют азотом. Ампулу запаивают и нагревают 2 часа при 220°

(на бане, обогреваемой парами метилсалицилата). После вскрытия ампулы ее снабжают боковым отводом и газопроводящей капиллярной трубкой и постепенно, в течение 15 мин, создают вакуум и нагревают 1,5 час при 220° и остаточном давлении не более 1,0 мм, пропуская через расплав медленный ток азота. Конец трубки поднимают выше уровня поверхности расплава и реакционную массу охлаждают в атмосфере азота. Разбив ампулу и очистив массу от осколков стекла, получают блок плотного прозрачного полиамида. Его т. пл. ~170°, логарифмическая приведенная вязкость (для 0,5%-ного раствора в м-крезоле при 25°) 0,7—0,8. Волокна обладают незначительной кристаллическостью и имеют т. пл. 179°. Полиамид растворим в диметилформамиде, 80%-ном спирте, этиленхлоргидрине и в типичных для полиамидов растворителях кислого характера (муравьиной кислоте, феноле и т. д.).

Пожалуй, трудно назвать какую-либо органическую реакцию более «классической», чем реакция Шоттен — Баумана — реакция ацилирования аминов и спиртов — или метод Хинсберга для разделения аминов. Обе эти реакции заключаются во взаимодействии галоидангидридов кислот с подвижным водородом амина или спирта в присутствии акцептора кислоты, причем реакции эти обычно проводятся в водной среде. Эти простые быстро протекающие реакции легли в основу чрезвычайно распространенного метода для синтеза полимеров [7, 43, 44, 52А, 94].

Такой метод синтеза полимеров, при котором реакция осуществляется на поверхности раздела двух фаз, был назван «межфазной поликонденсацией» [52А, 94]. Очевидно, реакция протекает на границе раздела раствора дихлорангидрида в не смешивающемся с водой органическом растворителе и водным раствором, например диамина, содержащим акцептор кислоты. В качестве кислотной компоненты могут применяться хлорангидриды алифатических или ароматических кислот, фосген и дисульфохлориды; в качестве соединения, содержащего подвижный атом водорода, — алифатические первичные и вторичные диамины или дифенолы, а также их соли. Ароматические диамины и алифатические диолы реагируют слишком медленно, чтобы образовывать полимеры с большим молекулярным весом. Всегда возможна побочная реакция — гидролиз галоидангидрида, которая конкурирует с основным процессом и мешает образованию полимера. В отличие от поликонденсации

в расплаве при поликонденсации на границе раздела фаз точное стехиометрическое соотношение реагирующих компонентов не столь важно, так как реакция межфазной поликонденсации протекает с большой скоростью. Фактически в некоторых случаях может употребляться достаточно большой избыток диамин, действующего как акцептор кислоты, и это не вызовет значительного уменьшения молекулярного веса продукта. Это обстоятельство принимают как доказательство того, что реакция протекает в органической фазе близко к границе раздела, независимо от избытка диамин. Хлорангидрид проникает в водную фазу в очень незначительном количестве, и, таким образом, гидролиз исключается.

Хотя реакция межфазной поликонденсации и протекает с большой скоростью, надлежащий выбор системы растворителей и концентрации мономеров имеет важное значение для обеспечения достаточной подвижности растущей цепи, что существенно для образования высокомолекулярного продукта. Основное преимущество межфазной поликонденсации заключается в том, что она проводится при низкой температуре. Таким образом, в тех случаях, когда полимер или исходные мономеры разлагаются при их температуре плавления и вследствие этого нельзя проводить поликонденсацию в расплаве, метод межфазной поликонденсации дает возможность легко осуществить получение такого полимера.

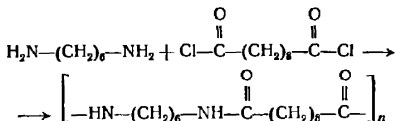
Метод позволяет очень быстро получить полимер — буквально в течение нескольких минут. Не требуется никакого специального оборудования. Можно применять стандартные лабораторные мешалки, смесители и, как показано в нижеприведенном примере, можно обойтись простым химическим стаканом. Типы полимеров, которые могут быть получены методом межфазной поликонденсации, самые разнообразные: это полиамиды, полиэфиры, полисульфонамиды, полиуретаны и сложные полиэфиры двухатомных фенолов (полиарилаты). Сополимеры, получение которых связано с трудностями, легко получаются методом межфазной поликонденсации, например полиамидоуретаны, полиамидосульфониамиды.

Применение различных дихлорангидридов дикарбоновых кислот и других компонентов с различной реак-

ционной способностью может привести к получению сополимеров упорядоченной структуры [42А]. Это может случиться, если в реакцию вступает дихлорангидрид дикарбоновой кислоты с двумя диаминами, обладающими разной реакционной способностью, или если реагенты смешиваются последовательно и медленно. Средний молекулярный вес полимеров, полученных методом межфазной поликонденсации, обычно не меньше, чем при поликонденсации в расплаве, а при благоприятных обстоятельствах значительно более высокий.

Пожалуй, наиболее простым и эффективным примером межфазной поликонденсации является получение нейлона-66 и нейлона-610 в химическом стакане — по методу Моргана и Кволека [53]. Он заключается в том, что осторожно выливают водный раствор гексаметилендиамина, взятого в избытке, на раствор хлорангидрида адипиновой или себаценовой кислоты в четыреххлористом углероде и затем равномерно вытягивают непрерывную пленку полиамида с поверхности раздела в виде жгута. Перемешивания не требуется, и диамин может применяться в избытке, так как он одновременно выполняет роль акцептора кислоты. Если исходить из чистых мономеров, можно достичь большого молекулярного веса ($\bar{M}_n \geq 20\,000$; логарифмическая приведенная вязкость в м-крезоле 1.8), но даже с продажными диамином и дихлорангидридом получают пленко- и волокнообразующие полимеры, хотя и более низкомолекулярные. Простота и другие преимущества этого метода по сравнению с методом поликонденсации в расплаве очевидны.

21. Синтез полигексаметиленсебацинамида (нейлона-610) [53]



В высокий химический стакан емкостью 200 мл наливают раствор 3,0 мл дихлорангидрида себаценовой кислоты в 100 мл перегнанного тетрахлорэтилена. (Для получения лучших результатов

хлорангидрид следует перегнать и отобрать фракцию, кипящую при $124^{\circ}/0,5$ мм. Температура бани при перегонке не должна превышать 160° , перегонка должна производиться возможно быстрее.)

На раствор хлорангидрида осторожно выливают раствор 4,4 г гексаметилендиамина в 50 мл воды. Удобнее применять стандартные 20%-ные водные растворы диамина, однако можно также применять технический твердый диамин без дополнительной очистки.

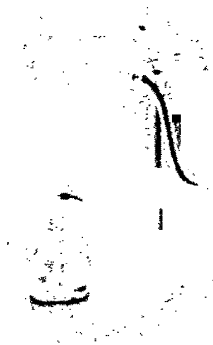


Рис. 42. Приспособление для ручного прядения при мсжфазной поликонденсации.

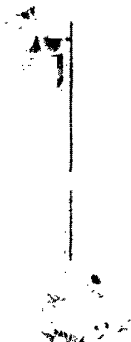


Рис. 43. „Автоматическое“ прядение при мсжфазной поликонденсации.

Образовавшуюся на поверхности раздела фаз пленку полимера подхватывают пинцетом и вытягивают из стакана вверх в виде непрерывного жгута. Если над стаканом поместить намоточное устройство, жгут можно тянуть непрерывно (рис. 42) до тех пор, пока один из компонентов не будет исчерпан. На рис. 43 показано, как осуществляется автоматическое прядение.

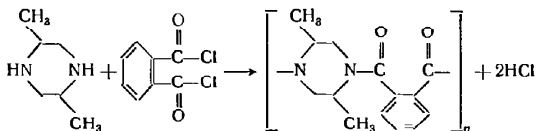
Полученный полимер промывают несколько раз 50%-ным водным спиртом или ацетоном и высушивают в вакуумном шкафу при 60° . Полиамид плавится при 215° и имеет логарифмическую приведенную вязкость 0,4—1,8 (для 0,5%-ного раствора в м-крезоле при 25°) в зависимости от условий реакции. Волокна и пленки могут быть получены из расплава и из раствора в муравьиной кислоте.

Ниже приводится пример поликонденсации ароматического дихлорангидрида (дихлорангидрида фталевой

кислоты) со вторичным циклическим диамином, *транс*-2,5-диметилпиперазином. Полученный из этих мономеров полиамид лишен межмолекулярных водородных связей и тем не менее имеет высокую температуру плавления (300°).

Наличие циклов в цепи уменьшает гибкость цепи, повышая тем самым температуру плавления. Однако благодаря отсутствию межмолекулярных водородных связей, обеспечивающих межмолекулярное взаимодействие, полиамид легко растворяется во многих растворителях.

22. Синтез полиамида из *транс*-2,5-диметилпиперазина и дихлорангида фталевой кислоты [40]



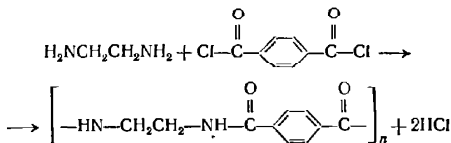
В смеситель помещают 6,5 г (0,058 моля) *транс*-2,5-диметилпиперазина, 25 мл метилхлорида, 20 мл 5%-ного раствора Дюпона МЕ* и 150 мл ледяной воды, содержащей 0,1 моля едкого натра, приготовленного разбавлением стандартного раствора едкого натра. Температура плавления исходного *транс*-2,5-диметилпиперазина, перекристаллизованного из ацетона (1 г/мл), 117—118°. К энергично перемешиваемой смеси добавляют в один прием раствор 7,2 г (0,05 моля) хлорангида фталевой кислоты в 25 мл метилхлорида. Хлорангидрид должен быть предварительно перегнан в вакууме на колонке высотой 20 см с набивкой из стеклянных спиралей. Продукт, кипящий при 103°/1,5 мм, дает удовлетворительный полимер. Смесь перемешивают 10 мин и затем выливают в 1 л воды. Метилхлорид отгоняют с водяным паром. Полимер отфильтровывают, трижды промывают в смесителе порциями воды по 200 мл и высушивают при 70° в вакуумном шкафу. Выход составляет 10 г (80%).

Т. пл. 350°, логарифмическая приведенная вязкость 1,0—1,4 (для 0,5%-ного раствора в *м*-крезоле при 25°). Полимер растворим в хлороформе, уксусной кислоте и смеси диоксана и воды (82:18 по объему).

* Марка поверхностноактивного вещества, выпускаемого фирмой Дюпон и представляющего собой лаурилсульфат натрия. — Прим. ред.

Высокоплавкие полиамиды можно получить из первичных диаминов с короткой углеводородной цепью (2—6 атомов углерода) и дихлорангидрида терефталевой кислоты [70]. Эти полиамиды лучше образуются из очень разбавленных растворов. Вследствие плохой растворимости этих полиамидов они быстро высаживаются во время поликонденсации и, кроме того, плохо набухают в растворителях, употребляемых при поликонденсации. Эти обстоятельства обуславливают образование низкомолекулярных полиамидов. Полиамид из терефталевой кислоты и этилендиамина, синтез которого рассматривается ниже, не растворим ни в одном из обычных растворителей для полиамидов (в *m*-крезоле, муравьиной кислоте) и растворяется только в сильных кислотах (серной и трифторуксусной). Таким образом, наличие в структуре колец и большого количества водородных связей определяет высокую температуру плавления и плохую растворимость полимера.

23. Синтез полиамида из этилендиамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты [70]



Для последующей поликонденсации этилендиамин очищают высушиванием над едким кали в течение 15 час и перегонкой в токе азота на колонке высотой 25 см с набивкой из стеклянных спиралей. Необходимо защищать дистиллат от CO_2 воздуха при помощи трубочки, заполненной натронной известью. Собирают фракцию, кипящую при 117°/760 мм. Хлорангидрид терефталевой кислоты получают кипячением с обратным холодильником 100 г терефталевой кислоты с 500 г тионилхлорида и 2 мл пиридина в течение 12 час. Избыток тионилхлорида отгоняют в вакууме водоструйного насоса, нагревая колбу на паровой бане, а оставшийся хлорангидрид перегоняют в вакууме на короткой колонке типа колонки Вигрэ. Собирают фракцию, кипящую при 115—116°/3 мм. После перекристаллизации из гексана (100 г/700 мл) т. пл. 81—82°.

Раствор 3,78 г (0,0630 моля) этилендиамина и 0,126 моля едкого кали (приготовленного из стандартного раствора) в 4,50 л

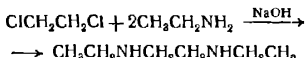
воды помещают в 8-литровый стакан из нержавеющей стали и перемешивают эффективной высокоскоростной мешалкой. На краю стакана укрепляют большую лопасть, плоскость которой перпендикулярна стенкам стакана. Создавая препятствие движению жидкости, эта лопасть улучшает перемешивание. Далее, в перемешиваемый раствор быстро добавляют раствор 12,79 г (0,0634 моля) дихлорангидрида терефталевой кислоты в 1 л метиленхлорида. Смесь перемешивают 10 мин при комнатной температуре. Затем полимер отфильтровывают и переносят в кипящую дистиллированную воду для удаления адсорбированного метиленхлорида. Полиамид вновь отфильтровывают, дважды промывают кипящей дистиллированной водой и высушивают при 80° в вакуумном сушильном шкафу. Выход 9,0 г (75%). Полиамид имеет логарифмическую приведенную вязкость ~1,0 (0,5%-ный раствор в серной кислоте при 30°), что соответствует средневесовому молекулярному весу ~18 000. Температура плавления полиамида выше 400° (первый переход, определенный методом термического анализа, около 455°).

Полиамид растворим в трифторуксусной кислоте. Из раствора могут быть получены волокна и сформованы пленки.

Влияние N-алкильного замещения в полиамидах, сопровождающегося уменьшением межмолекулярного взаимодействия за счет водородных связей, опять-таки можно продемонстрировать сравнением вышеприведенного полиамида с полностью N-этилированным полиамидом [26]. Вследствие N-этилирования температура плавления полиамида снижается более чем на 200°, а растворимость значительно увеличивается; полиамид растворяется в 80%-ном спирте.

N-Замещенный полиамид после его приготовления полностью аморфен, в то время как незамещенный полимер обладает средней кристалличностью.

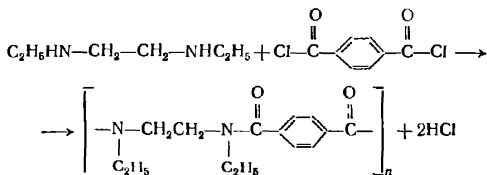
24. Синтез N,N'-диэтилэтилендиамина [70]



Смесь 148,5 г (1,5 моля) дихлорэтана и 450 г (10,0 молей) этиламина нагревают в автоклаве из нержавеющей стали при 100° в течение 4 час. Затем автоклав охлаждают, избыток этиламина удаляют и смесь переносят в 2-литровую делительную воронку, беря для этого 500 мл воды. Медленно добавляют 500 г твердого едкого кали. Диамин отделяется в виде масляного (верхнего) слоя. Для облегчения разделения слоев добавляют 20 мл метанола. Верхний слой отделяют и высушивают в течение ночи над гранулированным

едким калн. При перегонке на прецизионной колонке при атмосферном давлении первую фракцию, кипящую при 52—138°, отбрасывают, последующая же фракция, кипящая при 149—151°, представляет собой диаткилдиамин. Диамин гигроскопичен, поэтому его необходимо защищать от влаги и CO_2 воздуха. Выход 58 г (33%). При перегонке выделяют также 10—20 г $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -триэтилдиэтилтеинамина, кипящего при 81—82°/3 мм.

25. Синтез полиамида из дихлораиридрида терефталевой кислоты и N, N' -диэтилэтилендиаминa [70]

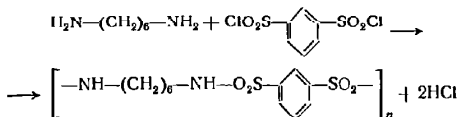


В обычном смесителе энергично перемешивают смесь 5,8 г (0,05 моля) N, N' -диэтилэтилендиаминa и 10,6 г (0,1 моля) раствора карбоната натрия в 250 мл воды. К полученному раствору быстро добавляют раствор 10,1 г (0,05 моля) дихлораиридрида терефталевой кислоты в 80 мл сухого хлороформа и полученную смесь энергично перемешивают 10 мин. Продукт реакции, состоящий из двух прозрачных слоев, нагревают для удаления хлороформа и осаждения полимера. Полимер отфильтровывают и промывают 4 раза водой в смесителе. После высушивания получают 10,1 г (82%) полиамида белого цвета; логарифмическая приведенная вязкость продукта 1,93 (0,5%-ный раствор в сериой кислоте при 25°); т. пл. 230°; растворим в м-крезоле, муравьиной кислоте, хлороформе, ацетоне и 80%-ном спирте.

Методом межфазной поликонденсации из ароматических дисульфохлоридов и алифатических диаминов могут быть получены полисульфонамиды [78]. С алифатическими дисульфохлоридами получают плохие результаты. Полисульфонамиды, имеющие при сульфонамидной группе атом водорода, в большинстве случаев растворимы в сильных щелочах так же, как и их мономерные аналоги. Если в процессе поликонденсации в качестве акцептора кислоты применяют едкий натр, может происходить разветвление и сшивание в результате реакции сульфохлорида с сульфонамидным анионом.

водного 5—6 н. раствора, титр которого устанавливается по раствору соляной кислоты. Такой раствор надо хранить в атмосфере азота.

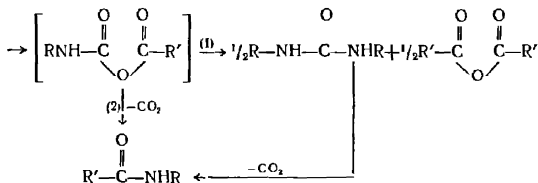
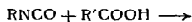
27. Синтез поли[гексаметилен-*м*-фенилендисульфоамида] [78]



В обычный смеситель загружают 145 мл дистиллированной воды, 20 мл 10%-ного водного раствора дуповола ME (лаурилсульфата натрия), 3,016 г гексаметилендиамина (или 0,026 моля в виде соответствующего количества стандартного водного раствора гексаметилендиамина) и 5,30 г (0,05 моля) карбоната натрия. К перемешиваемому раствору в течение 20—30 сек добавляют 6,88 г (0,025 моля) *м*-фенилендисульфохлорида, растворенного в 200 мл метилхлорида. Смесь перемешивают 15 мин. После добавления 100 мл спирта твердое вещество отфильтровывают, промывают на воронке 400 мл воды и затем промывают в смесителе порциями по 200 мл спирта, ацетона, горячей воды и опять ацетона. (Осторожно!) Если мотор смесителя не приспособлен для работы с легко воспламеняющимися жидкостями, нужно употреблять невоспламеняющиеся растворители или, лучше, промывать полимер в стакане. Полимер высушивают при 70—75° в вакуумном шкафу в течение ночи. Выход 4,9 г (63%). Логарифмическая присоединная вязкость должна быть около 2,0 (0,5%-ный раствор в серной кислоте при 25°) или ~1,5 (в диметилформамиде). Температура размягчения аморфного полимера 160—170°, температура плавления кристаллического полимера около 200°. После синтеза полимер обладает достаточной кристаллическостью, однако пленки, полученные выдавливанием из расплава, аморфны. Полимер растворим в растворителях, указанных выше и в 6—10%-ных растворах едкого натра.

При присоединении карбоновой кислоты к изоцианату сначала образуется смешанный ангидрид карбоновой и карбаминовой кислот. В некоторых случаях это промежуточное соединение было выделено. Однако, как правило, оно разлагается с образованием либо смеси ангидрида кислоты и соответствующего производного мочевины (стрелка 1 в схеме), либо замещенного амида и двуокиси углерода (стрелка 2) в зависимости от природы исходных реагентов. Дальнейшее нагревание смеси ангидрида и производного мочевины также приводит

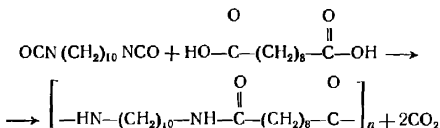
к образованию амида и выделению двуокиси углерода [55]. В общем виде реакция может быть представлена уравнением



Дикарбоновые кислоты и диизоцианаты или диизотиоцианаты при такой реакции образуют полиамиды [99]. В случае диизотиоцианатов выделяется сероокись углерода; это указывает на то, что при разложении смешанного ангидрида $\text{RNH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ кислород амидной

группы образовавшегося амида перешел от кислоты. В нижеприведенном синтезе полиамида-1010 употребляют диизоцианат, получение которого описано в синтезе № 34.

28. Синтез полиамида из себаиновой кислоты и декаметилendiизоцианата (полиамида-1010) [99]

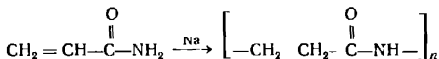


Из конденсационной пробирки, снабженной капиллярной газопроводящей трубкой, доходящей почти до дна пробирки, вытесняют воздух азотом и загружают в нее 7,5 г себаиновой кислоты и 8,41 г декаметилendiизоцианата (см. синтез № 2). Пробирку нагревают в течение 1 час на паровой бане при 170° при атмосферном давлении и медленном токе азота, пропускаемого через расплав.

За это время окончательно образуется твердый полимер. Далее, в течение 3 час температуру повышают до 222° (пары метилсалицилата). Затем пробирку охлаждают в токе азота. Логарифмическая приведенная вязкость полученного полиамида 0,4 (0,5%-ный раствор в м-крезоле при 25°), т. пл 185°. Полиамид растворим в обычных растворителях для алифатических полиамидов кислого характера, таких, как муравьиная кислота и фенол. Из расплава могут быть получены волокна, способные к холодной вытяжке.

Необычным примером присоединения водорода к двойной связи с образованием гетероцепного полиамида является реакция миграционной полимеризации акриламида, приводящая к образованию поли-β-аланина (найлона-3) [51]. Она является необычным случаем реакции мономера АВ с переносом протона. Хотя полимеризация приводит к образованию сравнительно низкомолекулярного полиамида, мы нашли возможным описать ее здесь благодаря необычному характеру полимеризации и тому обстоятельству, что найлон-3 является низшим возможным гомологом серии полиамидов, образующихся из ω-аминокислот. Вследствие малого расстояния между амидными группами температура плавления найлона-3 (320—330°) значительно выше температуры плавления найлона-6 (215°) или найлона-4 (255°) (см. гл. 5). Гидролиз найлона-3 приводит к быстрому образованию β-аланина с высоким выходом. Акриламид может полимеризоваться также по свободно-радикальному механизму в полимер винильного типа со свободной боковой амидной группой. Полиакриламид, полученный при этом, представляет собой высокомолекулярный, растворимый в воде полимер, при гидролизе которого образуется полиакриловая кислота (см. гл. 4).

29. Синтез поли-β-аланина (найлона-3) [51]

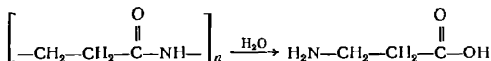


Акриламид, употребляемый для синтеза, должен быть очищен перекристаллизацией из этилацетата и сублимацией в вакууме (при остаточном давлении < 1 мм); его т. пл. 85°. При работе с акриламидом необходимо соблюдать осторожность, поскольку он токсичен. Употребляемый диметилформамид должен быть сухим, для чего его перегоняют над небольшим количеством P₂O₅ в вакууме.

Готовят раствор 4,4 г акриламида (0,062 моля) в 4 мл диметилформамида в небольшой по объему реакционной колбе с трубкой для подвода азота, присоединенной к ртутной предохранительной склянке для предотвращения попадания воздуха.

Раствор нагревают до 100° на масляной бане и добавляют две капли 50%-ной дисперсии металлического натрия в ксилоле, что соответствует примерно 0,018 г ($8 \cdot 10^{-4}$ г-атома) натрия. Полимеризация заканчивается за 3—5 мин. Реакционную смесь охлаждают водой, полимер отфильтровывают, несколько раз промывают водой в смесителе и высушивают при 70° в течение 24 час в вакууме. Выход 3,5—4 г (80—90% теоретич.); т. пл. 320—330°, логарифмическая приведенная вязкость 0,33 (0,5%-ный раствор в муравьиной кислоте при 25°). Полиамид растворим в сильных кислотах, например в муравьиной; из такого раствора можно получать хрупкие пленки.

30. Синтез β-аланина [51]

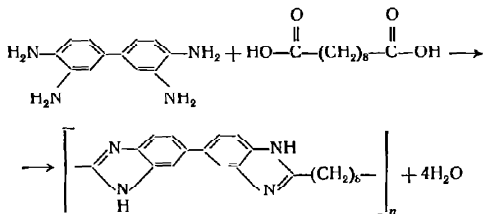


Найлон-3, полученный описанным выше способом, кипятят 4 часа с избытком 50%-ной водной серной кислоты. Затем раствор нейтрализуют до pH-7, добавляя горячий водный раствор Ba(OH)₂. Сульфат бария отфильтровывают и дважды промывают водой порциями по 50 мл.

Объединенный водный фильтрат упаривают досуха, нагревая на паровой бане при пониженном давлении. Оставшийся сироп охлаждают, и при этом выпадают кристаллы β-аланина. Выход 80—90%. После перекристаллизации из горячего метанола т. пл. 195—196°.

Получение растворимого линейного полиамида из диангидрида тетрафункциональной пиромеллитовой кислоты (синтез № 19) показывает, что и в случае поликонденсации полифункционального мономера можно получать линейные, не сшитые полимеры. Другим примером такой необычной реакции с использованием тетрафункционального амина в качестве исходного мономера является синтез полибензимидазола из 3,3'-диаминобензидина и себациновой кислоты [16]. Полибензимидазол по структуре представляет собой ранее неизвестный тип полимера и является интересным примером применения реакции органического синтеза к синтезу поликонденсационных полимеров.

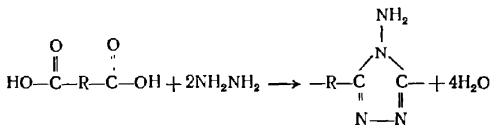
31. Синтез поли[2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзимидазола] [16]



Тетрахлоргидрат 3,3'-диаминобензидина дважды перекристаллизовывают из воды с добавлением концентрированной соляной кислоты и активированного угля (для обесцвечивания). Тетрамин (свободное основание) выделяют добавлением небольшого избытка водного раствора едкого натра к водному раствору хлоргидрата (1 г/30 мл) при охлаждении. Красноватое твердое вещество отфильтровывают, промывают водой и высушивают в вакуум-экситаторе над P_2O_5 . Т. пл. свободного основания 173—174°. Все операции необходимо проводить в прокипяченной, не содержащей хлора воде, по возможности проводя работу в атмосфере азота, поскольку тетрамин очень легко окисляется.

Смесь 4,08 г (0,019 моля) 3,3'-диаминобензидина и 4,04 г (0,020 моля) себаценовой кислоты нагревают на паровой бане (дифенилметан) в конденсационной пробирке при атмосферном давлении в течение 3,5 час при 265°, пропуская ток азота через расплав. После охлаждения в токе азота полимер имеет светло-желтую окраску; т. пл. 250—255°, логарифмическая приведенная вязкость 1,0 (0,5%-ный раствор в м-крезоле при 25°). Для формирования пленок из расплава температура последнего должна быть порядка 340—370°.

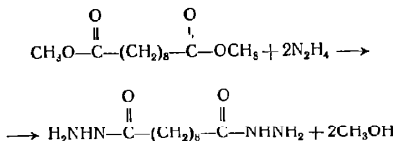
При конденсации гидразина с дикарбоновыми кислотами, сложными эфирами дикарбоновых кислот и диамидами или дигидразидами дикарбоновых кислот при высокой температуре и давлении образуются высокомолекулярные полимеры поли[4-амино-1,2,4-триазолы] [31]:



Применение в качестве исходного сырья дигидразидов дикарбоновых кислот имеет то преимущество, что в этом случае при проведении реакции применение вакуума не обязательно. Полиаминотриазолы, в которых $R = -(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$ и $-(CH_2)_8-$, обладают способностью образовывать из расплава волокна, имеющие высокие механические показатели и хорошую окрашиваемость кислотными красителями [31, 52]. Последнее связано с присутствием в полимере свободных аминогрупп.

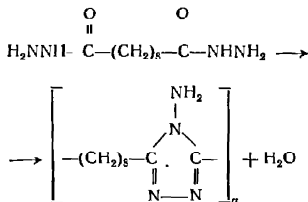
Полиаминотриазолы имеют высокие температуры плавления (например, для полиаминотриазола из адипиновой кислоты т. пл. 280°). Полиаминотриазолы из низших дикарбоновых кислот растворимы в воде, и все представители этого класса растворимы в растворителях для полиамидов (*m*-крезол, муравьиной кислоте и т. д.).

32. Синтез дигидразида себаценовой кислоты [28]



Раствор 100 г (2,0 моля) гидразингидрата в 100 мл метанола осторожно кипятят в трехгорлой колбе емкостью 0,5 л, снабженной холодильником и капельной воронкой. (*Осторожно! Гидразингидрат токсичен!*) В полученный раствор по каплям добавляют раствор 57 г (0,25 моля) диметилового эфира себаценовой кислоты в 25 мл метанола. После окончания прибавления кипячение продолжают еще 1 час. Реакционную смесь охлаждают льдом и добавляют 100 мл воды; твердое вещество отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из водного метанола. В случае необходимости для обесцвечивания применяют древесный уголь. Сушат при 60° в вакуум-сушильном шкафу в течение нескольких часов. Чистый продукт имеет т. пл. $186,5-188^\circ$. Выход 48–52 г (85–91%).

33. Синтез полиаминотриазола из дигидразида себаценовой кислоты [52]



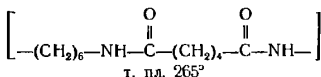
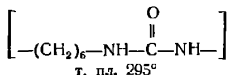
20 г (0,087 моля) дигидразида себаценовой кислоты и 5,0 г (0,10 моля) гидразингидрата загружают в пробирочный автоклав [11] с алюминиевой обкладкой и манометром (см. гл. 2). Автоклав заполняют азотом и закрывают. С помощью паровой или масляной бани температуру в автоклаве поднимают до 260° в течение 3 час, затем в течение 2 час до 270°. Давление при этом может достигнуть 55—65 ат. Для соблюдения безопасности необходимо работать с автоклавом, рассчитанным на соответствующее давление, и применять защитное ограждение. После 3-часового нагревания давление снижают до 7 ат.

По окончании реакции автоклав охлаждают и давление осторожно доводят до атмосферного. Полиаминотриазол получается в виде блока почти белого или светло-серого цвета; т. пл. ~250°, логарифмическая приведенная вязкость 0,6—0,7 (0,5%-ный раствор в м-крезоле при 25°). Полимер растворим в муравьиной и уксусной кислотах; из таких растворов можно получать нити и пленки.

II. ПОЛИМОЧЕВИНЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СОЕДИНЕНИЯ

Полимочевины можно рассматривать как полиамиды, полученные из низшего члена гомологического ряда дикарбоновых кислот, а именно из угольной кислоты. Подобно другим полиамидам, соседние макромолекулы в полимочевинах связаны большим количеством водородных связей. Полимочевины имеют более высокую температуру плавления и меньшую растворимость, чем полиамиды с равным количеством атомов углерода между

функциональными группами. Например, полигексаметиленмочевина плавится при 295°, а найлон-66 — при 265°.

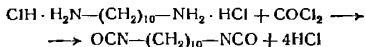


Это различие объясняют большим количеством водородных связей и высокой полярностью мочевиновых групп. Полимочевины в некоторых случаях могут быть получены поликонденсацией в расплаве, однако высокая температура плавления и их недостаточная термостойкость часто требуют проведения реакции в растворе. Разработано много специальных методов синтеза полимочевин.

Полимочевины можно получать реакцией диизоцианатов с диаминами, проводимой в растворе. Принимая во внимание, что скорость реакции изоцианатов с аминами значительно выше скорости взаимодействия их со спиртами и фенолами, полимеризацию можно проводить в гидроксилсодержащих растворителях [100]. Полидекаметиленмочевина, например, образуется при реакции диизоцианата с диамином в *м*-крезоле.

Аналогично номенклатуре полиамидов полимочевины могут быть обозначены как полиамиды *n*-1, где *n* — число атомов углерода в диамине, а 1 — соответствует атому углерода мочевины. Ниже приведен синтез полиамида-10-1 (полимочевины из декаметиленамина).

34. Синтез декаметилендиизоцианата [100]

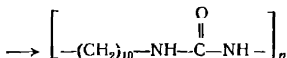
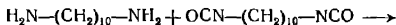


Осторожно! Работать под хорошей тягой!

Раствор 86 г (0,5 моля) декаметиленамина в 1 л сухого ксилола (можно использовать смесь изомеров) готовят в трехгорлой колбе емкостью 2 л, снабженной газоподводящей трубкой, доходя-

щей почти до дна колбы, и холодильником, соединенным на выходе с ловушкой или скруббером для улавливания реакционных газов. Через раствор диамина пропускают ток сухого хлористого водорода до того момента, когда заканчивается осаждение и раствор насыщен. Источник хлористого водорода заменяют на сосуд с фосгеном и раствор нагревают при температуре кипения, пропуская через него медленный ток фосгена (фосген очень токсичен и реакция должна проводиться под хорошей тягой). Реакция сопровождается выделением хлористого водорода и не вступившего в реакцию фосгена. Когда наступает почти полное растворение (обычно примерно через 6 час), реакционную смесь охлаждают и фильтруют. Кислоты отгоняют с водоструйным насосом на колонке Вигрэ длиной 25 см. Остаток фракционируют на той же колонке в вакууме от масляного насоса. Получают 70—75 г (выход 62—67%) декаметилендиизоцианата с т. кип. 151—153°/3 мм. Продукт нужно сохранить под азотом в хорошо закупоренной склянке в сухом помещении.

35. Синтез полидекаметиленмочевины [100]

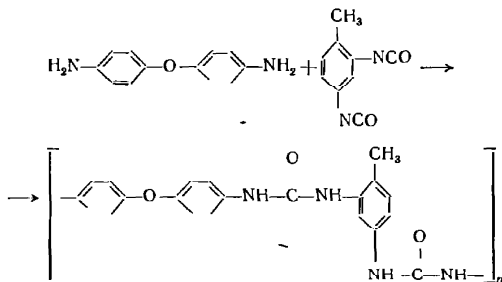


В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и холодильником (последние защищены хлоркальциевыми трубками) и заполненную азотом, загружают раствор 19,0 г (0,11 моля) свежеперегнанного декаметиленамина (см. синтез № 15) в 39 мл перегнанного *м*-крезола. В перемешиваемый раствор добавляют в течение 10 мин 24,8 г (0,11 моля) декаметилендиизоцианата. Выделяется большое количество тепла, и образуется осадок. Капельную воронку промывают 10 мл *м*-крезола и температуру повышают в течение 5 мин до 218°. Выпавший вначале осадок растворяется, и раствор становится вязким. Раствор охлаждают и выливают в 1,5 л метанола при энергичном перемешивании. Полимер, который получается в виде белого порошка, отфильтровывают, промывают несколько раз спиртом в обычном смесителе при перемешивании и сушат 15 час при 60° в вакуум-сушильном шкафу. Выход 38—40 г (90—95% теоретич.), т. пл. 210°, логарифмическая приведенная вязкость 0,3 (0,5%-ный раствор в *м*-крезоле при 25°). Несмотря на низкую вязкость, из расплава могут быть получены пленки и волокна, способные к вытяжке на холоду.

Высокоплавные растворимые полимочевины были получены из ароматических мономеров [41] методом полимеризации в растворе, подобно описанному в предыдущем примере. Если образующийся полимер растворим при комнатной температуре в реакционной среде, нагревание не обязательно и полимер можно получать в виде

вязкого раствора. Описываемая ниже реакция 4,4'-диаминодифенилового эфира с 2,4-толуилендиизоцианатом служит примером подобного типа реакции. В этом случае образуется смешанный полимер с чередующимися структурными единицами.

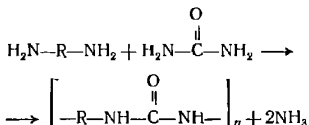
36. Синтез полн(4, 4'-дифенилоксид-2, 4-толуилен)-мочевины [41]



Применяемый для этой реакции 4,4'-диаминодифениловый эфир очищают перекристаллизацией из спирта или сублимацией в вакууме; его т. пл. 193—195°. 2,4-Толуилендиизоцианат очищают перегонкой; его т. кип. 75—78°/1 мм. Диметилформамид (т. кип. 154°) должен быть предварительно перегнан над 2,4-толуилендиизоцианатом, который добавляют в количестве 8 г/л.

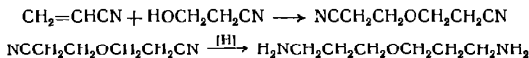
В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, загружают раствор 5 г (0,025 моля) 4,4'-диаминодифенилового эфира в 25 мл диметилформамида. К перемешиваемому раствору быстро добавляют раствор 4,35 г (0,025 моля) 2,4-толуилендиизоцианата в 25 мл диметилформамида. Раствор диизоцианата готовят в последнюю очередь, и его следует использовать тотчас же после приготовления. Реакционную массу перемешивают 0,5 час; реакция протекает с выделением тепла, и раствор становится вязким. Полученный раствор можно непосредственно вылить на стекло и высушить в течение 3 час в вакууме при 70—80°. При этом образуется прозрачная эластичная пленка. Полимер можно также высадить, выливая реакционную массу в 400 мл воды при непрерывном перемешивании. Высаженный полимер промывают водой и высушивают в вакууме при 70°. Логарифмическая приведенная вязкость полимера (0,5%-ный раствор в серной кислоте при 25°) 0,4. Полимер плавится при температуре около 320° с разложением,

Для синтеза полимочевин, устойчивых при температурах выше их температур плавления, реакцию диаминнов с мочевиной, идущую с выделением аммиака, иногда проводят в расплаве [10]:



Ниже приводится пример подобной реакции с использованием в качестве исходного ди-(γ-аминопропилового) эфира. Образующаяся при этом полимочевина имеет относительно низкую температуру плавления (190°), поскольку в нее включен диамин с нечетным числом атомов.

37. Синтез ди-(γ-аминопропилового) эфира [88]



А. Ди-(β-цианоэтиловый) эфир [17]

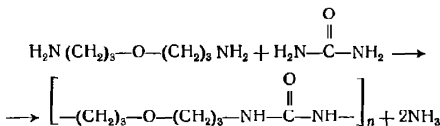
В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой и холодильником, загружают смесь 177 г (2,5 моля) этиленциангидрина и 6 г 20%-ного раствора едкого кали и при перемешивании добавляют по каплям 132 г (2,5 моля) акрилонитрила в течение 2³/₄ час. Во время прибавления акрилонитрила температуру в колбе поддерживают равной 40°. После окончания загрузки реакцию ведут в течение 18 час при перемешивании и комнатной температуре. Реакционную массу нейтрализуют разбавленной соляной кислотой и выпаривают досуха на паровой бане при пониженном давлении (около 30 мм). Остаток фракционируют. Получают 266 г (80%) ди-(β-цианоэтилового) эфира с т. кип. 159—162°/5 мм.

Б. Ди-(γ-аминопропиловый) эфир [88]

В автоклав для гидрирования загружают раствор 86 г (0,69 моля) ди-(β-цианоэтилового) эфира в 340 мл метанола, содержащего 100 г безводного аммиака. Добавляют 100 г никеля Ренея [54]. Гидрирование динитрила проводят при 100 атм и температуре 100—110°.

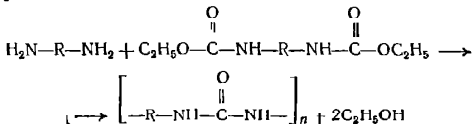
Поглощение водорода завершается приблизительно через 0,5 часа (продолжительное нагревание реакционной смеси снижает выход ди-амина вследствие гидрогенолиза эфира до γ -аминопропанола). Раствор освобождают от катализатора фильтрованием, аммиак и метанол удаляют отгонкой на паровой бане при атмосферном давлении. Остаток фракционируют на прецизионной колонке. Отбирают фракцию, кипящую при 72—73°/3 мм. Выход около 60 г (65%). Возможным побочным продуктом может быть γ -аминопропанол, кипящий при 60°/3 мм и имеющий тот же коэффициент преломления (n_D^{25} 1,4605), что ди-(γ -аминопропиловый) эфир.

38. Синтез полимочевины на основе ди-(γ -аминопропилового) эфира [101]



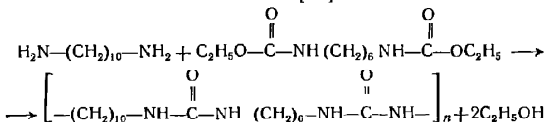
В конденсационную пробирку с боковой отводной грубкой помещают смесь 7,5 г (0,125 моля) мочевины и 16,5 г (0,125 моля) ди-(γ -аминопропилового) эфира. Через газоводную трубку, доходящую почти до дна пробирки, пропускают медленный ток азота и температуру за 1 час поднимают до 156°, нагревая смесь на паровой бане (циклогексанон). При протекании реакции наблюдается выделение аммиака. Температуру поднимают до 231° в течение 1 часа и, наконец, еще за 1 час до 255°. В течение последних 20 мин реакцию проводят в вакууме. Вакуум необходимо включать постепенно, при внезапном включении вакуума смесь может очень сильно вспениться. Полимер охлаждают в токе азота и вынимают, разбив конденсационную пробирку. Логарифмическая приведенная вязкость (0,5%-ный раствор в м-крезоле при 25°) 0,6; т. пл. ~190°. Из расплава при этой температуре могут быть получены прочные пленки.

Полимочевины образуются также при аминолизе диуретанов. Реакция протекает с выделением спирта [102]:



Известно, что алкилкарбонаты также образуют полимочевины при реакции с диаминами, но эта реакция с трудом поддается регулированию. Ниже приводится пример получения смешанной полимочевины на основе декаметилен- и гексаметилендиаминов.

39. Синтез смешанной поли(гексаметилен-декаметилен)-мочевины [102]



Гексаметилен-бис-(этилуретан) готовят [25] одновременным сливанием из отдельных делительных воронок 130 г (1,2 моля) хлорэтилкарбоната и раствора 48 г (1,2 моля) едкого натра в 400 мл воды в перемешиваемый раствор 58 г (0,5 моля) гексаметилендиамина в 200 мл охлажденного льдом эфира. Во время прибавления следует, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10°. Затем смесь перемешивают в течение 15 мин и твердый осадок отфильтровывают. После перекристаллизации из смеси бензола с петролевым эфиром т. пл. продукта 84°. Смесь 12,37 г (0,072 моля) декаметилендиамина и 18,7 г (0,072 моля) гексаметилен-бис-(этилуретана) загружают в конденсационную пробирку, которую затем заполняют азотом (см. синтез № 2) и нагревают до 202° (м-крезольная паровая баня) в течение 3 час при атмосферном давлении и медленном токе азота, пропускаемого через расплав. Далее пробирку охлаждают в токе азота. Полимер получается в виде твердого куска. Он имеет логарифмическую приведенную вязкость (0,5%-ный раствор в м-крезоле при 25°) 0,2—0,4 и т. пл. ~170°. Из расплава можно получить нити и пленки.

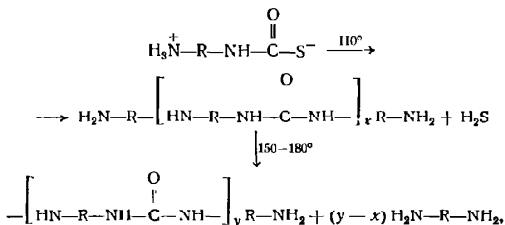
Метод получения алифатических полимочевин из диаминов и сероокиси углерода (COS) был разработан Ван-дер-Керком [84]. Предполагается, что реакция протекает через стадию образования внутренней соли тио-

карбаминовой кислоты $\text{H}_3\text{N}^+-\text{R}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{S}^-$. При дальнейшем нагревании соли выделяется сероводород и образуется полимочевина. Поликонденсация проводится не в расплаве, а, скорее, в твердом состоянии и является примером реакции в твердой фазе.

Еще ранее полимочевины были получены реакцией диаминов с CO_2 , формально сходной с вышеприведенной

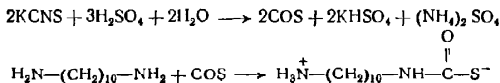
реакцией [18], но реакция с CO_2 проводилась при высокой температуре и давлении (100 ат). Подобным же образом реагирует с диаминами сероуглерод, образуя политиомочевины [37]. Сероокись углерода в сходных условиях также образует полимочевину, что представляет собой необычное течение реакции.

Механизм реакции заключается в том, что сначала при нагревании (110°) происходит образование низкомолекулярного полимера (реакция сопровождается выделением сероводорода и потерей некоторого количества COS и диамина). При нагревании низкомолекулярного полимера при более высокой температуре ($150\text{--}180^\circ$) отщепляется большее количество диамина в результате реакции аминолиза карбамидных связей концевыми аминогруппами других цепей и образуется более высокомолекулярный полимер:



где $y > x$. Последняя стадия реакции имеет сходство с синтезом полиэтилентерефталата из диэтилолтерефталата, протекающим с выделением этиленгликоля. Реакцию можно применять для синтеза полимочевин из диаминов, содержащих от 6 до 10—12 атомов углерода в цепи.

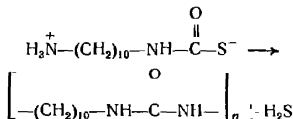
40. Синтез декаметилеидиаминтиокарбамата [84]



Для получения сероокиси углерода используют трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и коротким воздушным холодильником, соединенным с газоочистительной системой. Последняя состоит из U-образной трубки, наполненной окисью ртути, нанесенной на пемзу или стеклянную вату, и служит для поглощения сероводорода. Далее следуют такая же трубка, заполненная P_2O_5 для осушки газа, трубка с натронной известью для улавливания CO_2 и промывная склянка с керосином для улавливания сероуглерода. В колбу загружают 520 г концентрированной серной кислоты и 400 мл воды. Очистительную систему продувают азотом и соединяют с источником COS и приемником — трехгорлой колбой емкостью 1 л, имеющей внутреннюю газоподводящую трубку, доходящую до дна колбы, мешалку и отвод, защищенный хлоркальцевой трубкой и соединенный с сосудом, в котором налит концентрированный раствор едкого натра для поглощения не вступившего в реакцию COS. В приемник вносят 5 г (0,029 моля) перегнанного, не содержащего карбоната декаметиленамина и 600 мл гексана (гексан очищают встряхиванием с концентрированной серной кислотой с последующей промывкой водным раствором щелочи и водой, высушиванием над безводным $MgSO_4$ и перегонкой над металлическим натрием). Приемник и вся очистительная система должны быть заполнены азотом, и диамин следует добавлять в колбу также под азотом.

В генератор с серной кислотой добавляют по каплям при перемешивании раствор 48,0 г (0,49 моля) роданида калия в воде (общий объем составляет 50 мл), поддерживая при этом температуру 30° . Выделяющийся газ поступает в приемник, где находится диамин, перемешиваемый и умеренно охлаждаемый льдом. Декаметиленаминотиокарбамат в ходе реакции высаживается. Когда выпадение осадка прекращается, его отфильтровывают в атмосфере азота (в азотном шкафу и продавливая азотом). Соль промывают на фильтре сухим гексаном и высушивают в вакуум-эксикаторе при 0,5 мм в течение 24 час. Соль хранят под азотом в закрытых склянках, в эксикаторе или в азотном шкафу (лучше последнее, так как в этом случае легко отвешивать соль в атмосфере азота). Анализ соли обычно соответствует приведенной выше формуле монотиокарбамата, но, по-видимому, имеется смесь солей с различным соотношением компонентов.

41. Синтез полидекаметиленмочевины [84]



В одnogорлую колбу емкостью 100 мл загружают 10 г декаметиленаминотиокарбамата. Колбу через короткий шариковый холодильник соединяют с вакуумной линией. Холодильник присоединяют

к вибратору, при помощи которого содержимое колбы непрерывно встряхивается. Колбу не укрепляют в зажиме, она удерживается на холодильнике благодаря вакууму. Холодильник водой не заполняется (рис. 44).

Давление снижают до 12 мм и колбу нагревают при встряхивании в течение 5 час примерно до 110° , когда происходит выделение сероводорода. Внутри холодильника собирается сублимат,

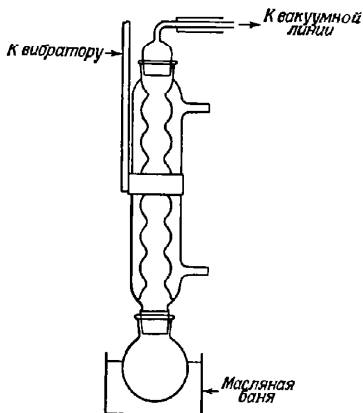


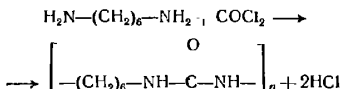
Рис. 44. Прибор для синтеза полимочевины поликонденсацией в твердой фазе.

необходимо следить за тем, чтобы он не забил полностью трубку холодильника. Далее давление снижают до 1—2 мм и температуру повышают до 150° за 2 часа и затем до 180° за 16 час. Если реакционную массу дополнительно нагревать еще 3 часа при 200° , получается более высокомолекулярный полимер. Реакционную смесь охлаждают и затем в систему впускают воздух. Белый, легкий (пушистый) порошок весит 6,6—7,0 г (90—95% теоретич.). Логарифмическая приведенная вязкость должна быть не менее 0,5 (0,5%-ный раствор в м-крезоле при 25°); т. пл. 210° ; полимер обладает достаточной стабильностью при температуре плавления, что позволяет производить его переработку.

Метод межфазной поликонденсации также может быть применен для синтеза полимочевины. В этом слу-

чае в качестве хлорангидрида употребляют фосген. В описываемом ниже синтезе полигексаметиленмочевины необходимо употреблять строго определенное количество фосгена. Если пропускать через смесь диамина и щелочи фосген в неопределенном количестве, получится полимер более низкого молекулярного веса.

42. Синтез полигексаметиленмочевины [90]



Осторожно! Работайте под хорошей тягой!

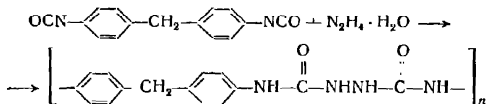
В коническую колбу с широким горлом емкостью 500 мл помещают раствор 4,95 г (0,05 моля) фосгена в 200 мл сухого четыреххлористого углерода и при энергичном перемешивании (вручную) добавляют смесь 5,8 г (0,05 моля) гексаметилендиамина (см. синтез № 1) и 4 г (0,10 моля) едкого натра (лучше в виде титрованного раствора) в 70 мл воды. При реакции выделяется тепло и очень быстро происходит образование полимочевины. После энергичного перемешивания в течение 8—10 мин четыреххлористый углерод испаряют на паровой бане, полимер отфильтровывают, несколько раз промывают водой в обычном смесителе и высушивают на воздухе в течение ночи. Вес полученного полимера 5 г (70%): логарифмическая приведенная вязкость в м-крезоле (0,5%-ный раствор при 30°) ~0,90; т. пл. ~295°. Из расплава можно получить пленки. Раствор фосгена в четыреххлористом углероде, применяемый в описываемом синтезе, можно готовить конденсацией фосгена в сухой четыреххлористый углерод в мерной колбе с последующим добавлением четыреххлористого углерода до метки. Концентрацию раствора выражают в граммах фосгена на 1 мл раствора и определяют, тщательно встряхивая, отмеренное количество раствора с избытком титрованного раствора едкого натра с последующим титрованием щелочи в водном слое с фенолфталеином. Содержание фосгена для удобства должно составлять 0,10—0,20 г/мл.

Некоторые полимочевины могут быть получены при реакции диизоцианатов с монокарбоновыми кислотами в растворе в диметилсульфоксиде. Растворитель принимает участие в реакции, вероятно, путем взаимодействия со смешанным ангидридом (I), образовавшимся присоединением кислоты к изоцианатной группе. Как было показано на монофункциональных соединениях, отноше-

на короткой колонке Вигрэ, собирая фракцию, кипящую при 142—144°/0,14 мм. После растворения диизоцианата реакция протекает с разогреванием и выделением двуокиси углерода. Когда выделение газа практически прекратится, реакционную смесь нагревают на водяной бане при 50—60° в течение 0,5 час, затем перемешивают при комнатной температуре с таким расчетом, чтобы с момента приливания диизоцианата прошло всего 4 час. Раствор к этому времени становится прозрачным, вязким и желтым. Прозрачные прочные пленки могут быть получены непосредственно из этого раствора поливом и высушиванием при 60—80° в вакуум-сушильном шкафу. Полимер также можно высадить из раствора выливанием в воду. После тщательной промывки водой и спиртом в смесителе (с герметически закрытым мотором) полимер высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 60—80°. Логарифмическая приведенная вязкость в диметилсульфоксиде ~1,0 (0,5%-ый раствор при 25°); т. пл. ~300°; выход количественный (8,8 г).

Полимеры с большим содержанием амидных групп в структуре могут быть получены при реакции гидразина или дигидразида дикарбоновой кислоты с диизоцианатом. Во многих случаях образуется растворимый полимер, и из раствора непосредственно можно получать пленки и нити без специального выделения полимера. Ниже приводится пример получения полимочевины из гидразина и диизоцианата. Для реакции лучше брать гидразингидрат, хотя можно употреблять и безводный гидразин.

44. Синтез полимочевины из метилена-бис-(4-фениленизоцианата) и гидразингидрата [20]

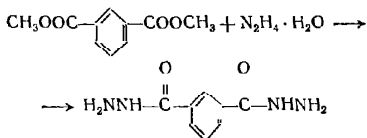


Смесь 23,0 г (0,092 моля) метилена-бис-(4-фениленизоцианата), очищенного, как указано в синтезе № 43, и 100 мл сухого диметилформамида обрабатывают раствором 4,60 г (0,092 моля) гидразингидрата в 50 мл диметилформамида при перемешивании в трехгорлой колбе емкостью 300 мл, снабженной мешалкой. Происходит быстрая экзотермическая реакция, и раствор становится очень вязким. Из полученного раствора могут быть отлиты прозрачные прочные пленки. Высушивают их в вакуум-сушильном шкафу при 60° в токе азота. Полимер может быть высажен в воду, отфильтрован и промыт в обычном смесителе. Выход количественный. После переосаждения полимер не растворяется в диметилформамиде и диметил-

сульфоксиде. Он разлагается при 300° без плавления. Полимер, полученный из дианизидиндиизоцианата, обладает растворимостью и после пересадения.

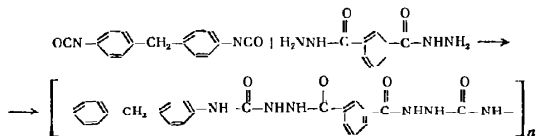
Если вместо гидразина в реакции участвует дигидразид изофталевой кислоты, образующийся полимер представляет собой полиизофталойлсемикарбазид. Его строение отличается от строения предыдущего полимера меньшей симметричностью и меньшим количеством групп —NH в структурной единице (на две группы —NH). Это отличие сказывается в увеличении растворимости в диметилформамиде и других растворителях и в понижении температуры плавления. Реакция диизоцианатов с дигидразидами вначале протекает менее бурно, чем реакция с гидразином, благодаря меньшей основности гидразида.

45. Синтез дигидразида изофталевой кислоты [80]



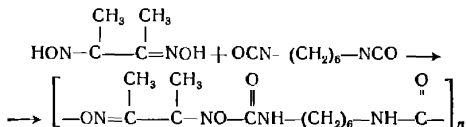
Раствор 194 г (1,0 моль) диметилового эфира изофталевой кислоты в 500 мл метанола добавляют в раствор 350 г (7,0 молей) гидразингидрата в 2 л метанола, находящийся в конической колбе емкостью 4,0 л. Полученный раствор оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре метанолом и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 70°. Выход вещества 180 г (93%), т. пл. 219—220°. Дигидразид изофталевой кислоты может быть перекристаллизован из водного метанола, но обычно в этом не бывает необходимости.

46. Синтез полимера из дигидразида изофталевой кислоты и метилен-бис-(4-фениленизоцианата) [20]



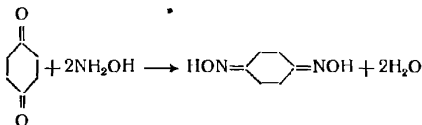
В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешаткой и газопроводящей трубкой, загружают раствор 1,94 г (0,01 моля) дигидразида изофталевой кислоты в 50 мл сухого диметилсульфоксида и при комнатной температуре в него добавляют 2,5 г (0,01 моля) метилсбис (4-фенилснизоцианата) (см. синтез № 43). Реакционная смесь слегка разогревается и очень быстро становится вязкой. Перемешивание при комнатной температуре в атмосфере азота продолжают 2 часа. Полимер выделяют выливанием реакционной массы в 300 мл воды; осадок отфильтровывают, дважды промывают водой и высушивают на воздухе. Выход полимера 3,5 г (78%); т. пл. 250°; логарифмическая приведенная вязкость (0,5%-ный раствор в диметилсульфоксиде) ~1,8. Полимер растворим в холодном N-метилпирролидоне, серной кислоте, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и горячем гексаметиленфосфамиде. Из 20%-ного раствора в диметилсульфоксиде можно получить прозрачные жесткие пленки.

Наиболее необычным полимером, получаемым методом присоединения диизоцианатов к соединениям с подвижным атомом водорода, является полимер, образующийся из диоксима [20A]. Так, например, из диметилглиоксима и гексаметилендиизоцианата получается полимер с высоким молекулярным весом:



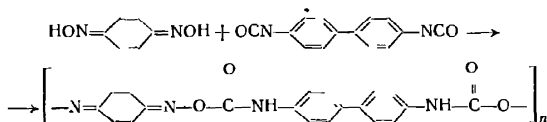
В приводимом ниже синтезе в качестве исходных веществ выбраны диоксим циклогександиона-1,4 и дифенилендиизоцианат. Продукт реакции представляет собой поли-о-ацилоксим. Получаемые полимеры деструктируются при температуре плавления и в кипящей воде, хотя из них и можно получать пленки и нити.

47. Синтез диоксима циклогександиона-1,4 [20A]



Смесь 39 г (0,35 моля) 1,4-циклогександиона, 50 г (0,72 моля) солянокислого гидроксилана, 200 г пиридина и 200 мл абсолютного спирта кипятят 4 часа в 1-литровой круглодонной колбе, снабженной холодильником. Полученный раствор выливают в кристаллизатор и растворитель испаряют в токе воздуха. Добавляют 400 мл воды и твердое вещество отфильтровывают. После перекристаллизации из 90%-ного спирта т. пл. 201—202° (кристаллы белого цвета)

48. Синтез полимера из диоксида циклогександиона-1,4 и дифенилендиизоцианата [20]



Осторожно! Дифенилендиизоцианат канцерогенен!

В трехгорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной мешалкой, холодильником и осушительными трубками, смешивают раствор 2,93 г (0,0124 моля) дифенилендиизоцианата (очищенного сублимацией в вакууме и сохраняемого в холодильнике) в 15 мл сухого диметилформамида с раствором 1,76 г (0,0124 моля) циклогександиондиоксида в 10 мл сухого диметилформамида при температуре 80—100°. Реакция протекает немедленно, и раствор быстро становится вязким. Примерно через 0,5 час раствор, который к тому времени становится слегка мутным, выливают в воду и полимер отделяют фильтрованием. Его измельчают, тщательно промывают водой и высушивают в высоком вакууме. Выход 4,35 г (94%). Полимер разлагается, не плавясь, при температуре несколько выше 200°. Сухой полимер легко растворим в диметилсульфоксиде, и из раствора могут быть получены прозрачные жесткие пленки. Логарифмическая приведенная вязкость (0,5%-ный раствор при 25°) 0,81—1,2. Из 15%-ного раствора, полученного, как указано выше, при помощи прядильного насоса, можно выпрять в 50%-ный водный диметилформамид (см. гл. 2) волокна, которые наматываются на барабан.

III. ПОЛИУРЕТАНЫ

По своим свойствам полиуретаны близки к полиамидам благодаря одинаковой способности к образованию межмолекулярных водородных связей. Полиуретаны можно легко закристаллизовать или они могут быть кристаллическими непосредственно после синтеза. Обычно полиуретаны имеют температуру плавления более

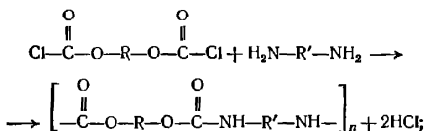
низкую, чем полиамиды, содержащие такое же количество атомов углерода в структурной единице, как это иллюстрируется данными табл. II.

Таблица II

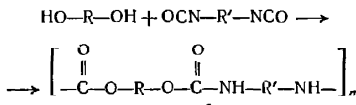
Полимер	Температура плавления полимера, °C
$\left[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}- \right]$	180
$\left[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}- \right]$	240

Известны следующие основные лабораторные методы получения полиуретанов.

а) реакция дихлоругольных эфиров гликолей с диаминами:

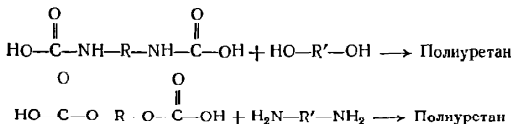


б) присоединение диолов (гликолей) к диизоцианатам:

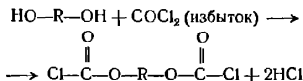


Непосредственная поликонденсация в расплаве гликолей или диаминов с дикарбоновыми кислотами, содержащими рядом с карбоксильной группой соответственно амидные или сложноэфирные связи, невозможна потому,

что соответствующие кислоты не стабильны при высокой температуре.



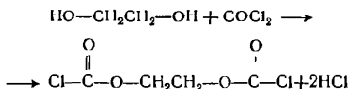
Дихлоругольные эфиры гликолей можно получить из большинства алифатических и ароматических диолов взаимодействием их с фосгеном, взятым в избытке, при низкой температуре [6, 62]:



Хлоругольные эфиры менее реакционноспособны по отношению к аминам и спиртам, чем соответствующие хлорангидриды кислот, но более реакционноспособны, чем сульфохлориды. В результате их реакции с диаминами образуются полиуретаны. Именно на этом примере была впервые осуществлена реакция межфазной поликонденсации [7].

Ниже приводится синтез полиуретана из циклического двувторичного диамина — пиперазина и дихлоругольного эфира этиленгликоля.

49. Синтез дихлоругольного эфира этиленгликоля [62]

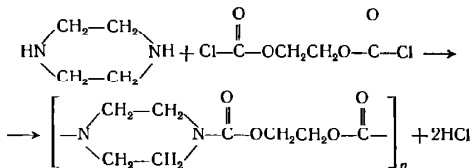


Осторожно! Фосген токсичен! Работать под хорошей тягой!

Около 650 мл (900 г, 9 молей) фосгена конденсируют в охлаждаемую льдом трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную холодильником с сухим льдом, мешалкой и капельной воронкой — все защищенные осушительными трубками. К перемешиваемой охлаждаемой льдом жидкости добавляют по каплям 125 г (2 моля) этиленгликоля. После окончания прибавления перемешивание продол-

жают еще 3—4 часа. Избытку фосгена дают испариться или его пропускают через промежуточную склянку, содержащую водно-спиртовой раствор едкого натра. Остаток недолго нагревают при 40—50°/20 мм для удаления летучих. После фракционирования при 1—2 мм с коротким холодильником получают 340 г (91%) дихлоругольного эфира этиленгликоля. Его перегоняют на колонке, набитой стеклянными спиральками на высоту 25 см и отбирают фракцию, кипящую при 71—72°/2,2 мм. Если в реакцию был взят чистый гликоль, то полученный из него дихлоругольный эфир этиленгликоля может быть использован для пробной поликонденсации без перегонки, сразу же после удаления избытка фосгена и других летучих. Иногда удается получить высококачественный полимер и из неперегнанного мономера.

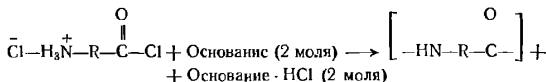
50. Синтез полиуретана из пиперазина и дихлоругольного эфира этиленгликоля [89, 93]



4,5 г (0,052 моля) пиперазина и 10,6 г (0,10 моля) карбоната натрия растворяют в 100 мл охлажденной льдом воды (лучше применять соответствующее количество титрованного раствора пиперазина, так как гексагидрат пиперазина не стандартен по содержанию воды). Раствор быстро перемешивают в простом смесителе и быстро добавляют к нему раствор 6,4 мл (9,35 г, 0,050 моля) дихлоругольного эфира этиленгликоля в 30 мл метиленхлорида. Если прибавлять раствор медленно, то получается полимер с низкой вязкостью. Применение большего количества метиленхлорида (50 или 100 мл) незначительно уменьшает вязкость получаемого полимера. Реакционная масса быстро густеет и за несколько минут становится похожей на творог. На этой стадии ее переносят в стакан емкостью 1 л, содержащий 500 мл воды. Стакан помещают на горячую плитку и частично испаряют метиленхлорид, время от времени перемешивая мешалкой. Не следует испарять метиленхлорид полностью, так как в этом случае полимер выделится в виде чрезвычайно твердого куска, который трудно измельчить. Как только полимер становится настолько твердым, что масса собирается в один кусок, он может быть легко измельчен. Твердый полимер помещают в обычный смеситель, добавляют некоторое количество воды и измельчают на небольшие кусочки. Полимер отфильтровывают на воронке Бюхнера и несколько раз промывают горячей водой. Сушат полимер в вакуум-сушильном шкафу при 90° в течение 24 час. Выход 9,5 г (95%); логарифмическая приведенная вязкость (0,5%-ный раствор

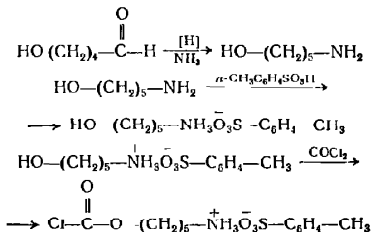
в *m*-крезоле при 25°) легко достигает значения 2,5, если же применять очень чистые исходные мономеры, можно достичь значения вязкости 4,4. Полимер растворим в муравьиной кислоте, т. пл. 238°.

Все описанные выше случаи поликонденсации хлорангидридов кислот относились к типу взаимодействия бифункциональных соединений АА и ВВ. Однако можно применять мономеры типа АВ, где одна из функциональных групп — хлорангидридная, а другая — противоположного характера функциональная группа, временно блокирована, но в процессе реакции может освобождаться. Например, аминогруппа может быть блокирована соляной кислотой или *n*-толуолсульфокислотой (с образованием соответствующих солей) и затем освобождаться для реакции при действии основания:



Ниже приводится в качестве примера подобной реакции синтез пентаметиленполиуретана. Сначала из ω -оксивалеральдегида и аммиака получают пентаноламин, который затем переводят в соль *n*-толуолсульфокислоты, после чего по гидроксильной группе получают хлоругольный эфир [63]. При добавлении к последнему карбоната натрия аминогруппа освобождается и происходит полимеризация.

51. Синтез соли хлоругольного эфира пентаноламина и *n*-толуолсульфокислоты [63]



В автоклав из нержавеющей стали емкостью 1 л загружают 102 г (1,0 моль) оксисалеральдегида [94В], 300 г аммиака и 20 г никеля Рсней [54]. Смесь нагревают до 110° и гидрируют в течение 3,5 час при давлении 112 ат. Продукт реакции отделяют от катализатора фильтрованием и перегоняют на колонке с набивкой из стеклянных спиралек на высоту 25 см. Т. кип. пентаноламина 95°/6 мм; выход 57 г (56%).

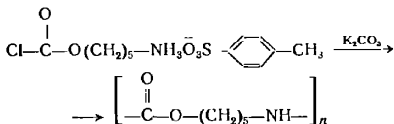
Соль пентаноламина-н-толуолсульфокислоты готовят смешением эквимолярных количеств пентаполамина и раствора н-толуолсульфокислоты (моногидрата) в этилацетате. Соль перекристаллизовывают из смеси этилацетата со спиртом (90:10 по объему). Выход соли с т. пл. 111° 51%.

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, холодильником с сухим льдом (защищенным осушительной трубкой) и газоподводящей трубкой, загружают 10 г (0,41 моля) соли пентаноламина и н-толуолсульфокислоты и тогда же конденсируют 100 г фосгена, подавая его через газоподводящую трубку (на реакционной колбе заранее необходимо сделать отметку пужного объема).

Осторожно! Фосген очень токсичен! С ним можно работать только при хорошей тяге!

Баню со льдом удаляют и суспензию соли в фосгене перемешивают 0,5 час при комнатной температуре при дефлегмации фосгена, после чего добавляют 50 г промытого сухого хлороформа и перемешивание продолжают еще 0,5 час. Затем фосген отгоняют, заменив холодильник с сухим льдом на обратный воздушный холодильник, защищенный от влаги воздухом, и нагревая колбу на бане с теплой водой (45—50°). Если тяга хорошо изолирована, фосген можно испарять в вытяжной шкаф. При проведении опытов с большими количествами (или если этого требуют условия) фосген необходимо улавливать в ловушку с избытком вочно-спиртового раствора едкого натра. Хлороформ затем испаряют в вакууме водоструйного насоса (между колбой и насосом необходимо поместить осушительную трубку) и твердый продукт перекристаллизовывают из сухого бензола. Полученная в виде белых игольчатых кристаллов соль имеет т. пл. 114—116° Выход 7,5 г (60%).

52. Синтез полиуретана из хлорангидрида ε-оксипентилкарбаминовой кислоты [63]



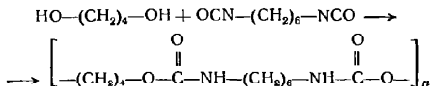
Раствор 1,0 г перекристаллизованной соли хлоругольного эфира 5-аминопентанола и н-толуолсульфокислоты в 5 мл сухого хлороформа добавляют к 5 мл 4М раствора поташа, помещенного в пробирку 18×150 мм. Раствор приливают при быстром перемешивании

стеклянной механической мешалкой. Банку со льдом, в которую пробирка была помещена еще до полимеризации, удаляют через 4—5 мин. Реакционную смесь энергично перемешивают 30 мин, после чего выпавший полимер отфильтровывают и промывают холодной и горячей водой при перемешивании. Полимер высушивают при 60° в вакуум-сушильном шкафу. Выход 0,4 г (83%). Полимер имеет т. пл. 150—155° и логарифмическую приведенную вязкость в м-крезоле 0,7—0,9 (0,5%-ный раствор при 25°). Полимер растворим в смеси хлороформа с метанолом (85:15 по объему). Он достаточно стабилен для того, чтобы можно было формовать из расплава.

Хотя изоцианаты реагируют со спиртами и не так быстро, как с аминами, при подборе соответствующих условий выход при реакции гликоля с диизоцианатом достаточно высок, чтобы обеспечить образование высокомолекулярного полимера. Если термическая стойкость получаемого полимера достаточно высока, полимеризацию можно проводить без растворителя, в расплаве. Растворитель можно применять в том случае, когда образующийся полимер или растворим в нем, или в достаточной степени набухает, т. е. чтобы была обеспечена возможность взаимодействия концевых групп цепей вплоть до получения полимера с большим молекулярным весом.

Реакция гликолей с диизоцианатами была осуществлена в Германии во время второй мировой войны на примере получения полиуретана из тетраметилэгликоля и гексаметилендиизоцианата [7].

53. Синтез полиуретана из бутандиола-1,4 и гексаметилендиизоцианата [7]



Трехгорлая колба емкостью 250 мл снабжается осушительной трубкой и эффективной мешалкой с металлическими стержнем и лопастями. (Увеличение в ходе реакции вязкости реакционной массы может привести к повреждению стеклянной мешалки.) В колбу загружают 45,0 г (0,5 моля) тетраметилэгликоля и через третье горло колбы пропускают слабый ток азота над поверхностью жидкости для вытеснения из колбы воздуха.

Тетраметилэгликоль должен быть очень чистым; его предварительно фракционируют (т. кип. 120°/10 мм), температура плавления должна быть равной 19,7°. Газоподводящая трубка заменяется капсельной воронкой с уравновешенным давлением, содержащей

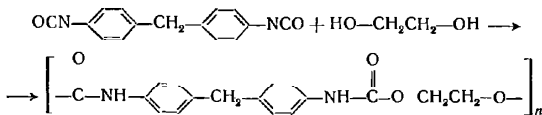
83,16 г (0,495 моля) гексаметилендиизоцианата Колбу нагревают до 50° на масляной бане и при энергичном перемешивании добавляют диизоцианат в течение 1 часа; за это время температуру бани поднимают до 190—195°. При этой температуре реакции ведут до того момента, когда вязкость реакционной массы перестает повышаться. Необходимо хорошее перемешивание, чтобы избежать местных перегревов и возможного, как следствие, образования разветвленных или трехмерных структур. В последнем случае получается нерастворимый неплавкий продукт. Когда реакционная смесь еще находится в расплавленном состоянии, лопасти мешалки поднимают и массу дают охладиться. Чтобы извлечь из колбы твердый жесткий полимер, колбу разбивают. Полимер раскалывают на куски и измельчают в мельнице до величины помола 20 меш. Дважды промывают метанолом в смесителе и высушивают при 60° в вакуум-сушильном шкафу. Выход практически количественный. Полимер имеет т. пл. 180° и логарифмическую приведенную вязкость 0,8—1,4 (0,5%-ный раствор в *м*-крезоле при 25°). Полимер растворим в феноле и формамиде. Методом выдавливания расплава при температуре 190—200° можно получать пленки и волокна.

Помимо полимеризации в расплаве, можно проводить реакцию в растворе, в смеси хлорбензола и *о*-дихлорбензола. Полимер растворим в горячей смеси этих растворителей, но при охлаждении раствора выпадает.

54. Синтез полиуретана в растворе [48]

В качестве растворителя употребляют смесь 80 об. ч. хлорбензола и 20 об. ч. *о*-дихлорбензола. Оба растворителя предварительно перегоняют над гидридом кальция. Сухую трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, газоподводящей трубкой и обратным холодильником, защищенным осушительной трубкой, заполняют азотом, после чего в нее загружают раствор 2,68 г чистого тетраметиленгликоля (синтез № 53) в 100 мл растворителя. Газоподводящую трубку заменяют капельной воронкой и раствор нагревают до кипения. Из капельной воронки добавляют раствор 5,0 г гексаметилендиизоцианата в 50 мл растворителя; около половины раствора диизоцианата добавляют быстро при энергичном перемешивании, а остальное количество прибавляют в течение 3—4 час. После окончания приливания реакционную смесь кипятят еще 1 час. При охлаждении раствора до комнатной температуры полимер высаживается и растворитель деkantируют. Полимер растворяют в 50 мл горячего диметилформамида и в еще теплый раствор добавляют 50 мл метанола. Прозрачный раствор оставляют в холодильнике на ночь и высадившийся полимер отделяют фильтрованием и высушивают в течение ночи в вакуум-экспикаторе при 0,1 мм рт. ст. Логарифмическая приведенная вязкость 0,5—0,7 (0,5%-ный раствор в *м*-крезоле при 25°). Свойства полученного полимера по существу такие же, как и свойства полимера, полученного в расплаве.

55. Синтез полиуретана из метилен-бис-(4-фениленизоцианата) и этиленгликоля [42В]



Диизоцианат очищают перегонкой в вакууме на колонке Вигрэ; т. кип. 148—150°/0,12 мм. Этиленгликоль очищают перегонкой; т. кип. 79°/4,4 мм; $n_D^{25} = 1,4300$, содержание воды не более 0,05%. Растворители очищают перегонкой: диметилсульфоксид, т. кип. 66°/5 мм; 4-метилпентанон-2, т. кип. 115°.

40 мл 4-метилпентанона-2 и 25,02 г метилен-бис-(4-фениленизоцианата) помещают в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и холодильником, защищенным осушительной трубкой. К быстро перемешиваемой суспензии добавляют раствор 6,20 г этиленгликоля в 40 мл диметилсульфоксида. Колбу нагревают при 115° 1,5 час. Прозрачный вязкий раствор выливают в воду для осаждения полиуретана. Жесткий белый полимер измельчают в смесителе, промывают водой, затем высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 90°. Логарифмическая приведенная вязкость полимера 1,0 (0,5%-ный раствор в N,N-диметилформамиде при комнатной температуре). Пленки можно получать поливом из раствора в диметилформамиде или непосредственно из раствора, образовавшегося при полимеризации. Т. пл. полимера 255°, температура стеклования 90°.

IV. ПОЛИЭФИРЫ

Практически все методы синтеза сложных эфиров, известные в органической химии, применимы для синтеза полиэфиров. Обычно применяют методы переэтерификации и непосредственную реакцию карбоксильных или хлорангидридных групп со спиртами.

Для увеличения скорости реакции необходимо применять катализаторы. Применяются весьма разнообразные кислые и основные катализаторы или комбинации этих типов катализаторов.

При реакции алифатических гликолей обычно необходимо применение слабокислых или щелочных катализаторов, для того чтобы избежать дегидратации с образованием простого эфира или олефина. Среди применяемых классов катализаторов встречаются такие, как окислы металлов 5-й группы, тетраалкоксититан, комп-

лексные соединения тетраалкоксититанов с алкоголями натрия и соли щелочноземельных металлов и слабых кислот [71, 86, 87, 103].

Свойства полиэфиров варьируют в значительном диапазоне от алифатических полиэфиров, которые представляют собой вязкие жидкости при температурах, близких к комнатной, до высокоплавких полимеров, получаемых из ароматических кислот и дифенолов. Поскольку возможность образования межмолекулярных водородных связей отсутствует, температура плавления полиэфиров значительно ниже температуры плавления соответствующих полиамидов и родственных им полимеров (табл. 12). Растворимость полиэфиров также значительно отличается от растворимости полиамидов.

Таблица 12

Полимер	Температура плавления полимера, °C	Растворители
$\left[-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}- \right]$	60	Этилацетат, бензол
$\left[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}- \right]$	265	m-Крезол, муравьиная кислота

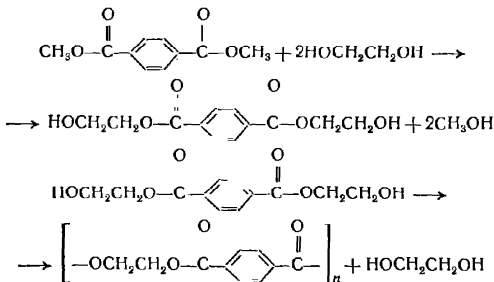
В отличие от реакции полиамидирования, проводимой в расплаве, получение в расплаве полиэфиров из гликолей и эфиров дикарбоновых кислот не всегда требует точно эквимолярного отношения исходных компонентов. Избыток гликоля ведет к получению, на первой стадии, низкомолекулярного полимера с концевыми гидроксильными группами, который затем, вступая в реакцию переэтерификации (алкоголиза), протскающую с выделением избытка гликоля, образует высокомолекулярный полиэфир. Реакция переэтерификации происходит значительно легче, чем реакция переамидирования. Так, например, диэтилтерефталат является подходящим

мономером для получения полиэтилентерeftалата. Синтез полиэтилентерeftалата может служить типичным примером промышленного производства полиэфиров в расплаве.

Описанные ниже методы поликонденсации применимы обычно к системам, в которых мономеры и полимер обладают термической стойкостью при температурах выше их температуры плавления и гликоль обладает достаточной летучестью для того, чтобы избыток его можно было полностью удалить в вакууме.

В этом методе получения имеются две реакции переэтерификации. Первая — образование «мономера» из избытка гликоля и диметилтерeftалата с выделением метанола; вторая протекает с выделением гликоля и образованием полимера.

56. Получение полиэтилентерeftалата [86, 87]



Применяемый для реакции диметилтерeftалат очищают перекристаллизацией из спирта, его т. пл. 141—142°. Этиленгликоль очищают растворением в нем металлического натрия (1 г на 100 мл), кипячением в атмосфере азота в течение 1 часа и последующей перегонкой (т. кип. 196—197°).

В конденсационную пробирку с отводной боковой трубкой помещают 15,5 г (0,08 моля) диметилтерeftалата, 11,8 г (0,19 моля) этиленгликоля, 0,025 г ацетата кальция (дигидрата) и 0,006 г трехокиси сурьмы [71]. Пробирку частично погружают в паровую баню с температурой 197°, чтобы смесь расплавилась, а газоподводящую капиллярную трубку опускают так, чтобы конец ее почти достигал дна пробирки. Через расплав пропускают медленный ток азота.

В течение 1 часа из реакционной смеси выделяется метанол, после чего пробирку погружают возможно глубже. Смесь нагревают еще 2 часа при 197°. Для образования высокомолекулярного полиэфира необходимо удалить последние следы метанола. Во время этого периода может возникнуть необходимость нагревать отводную (боковую) трубку, чтобы избежать забивания отверстия диметилтерефталатом.

Далее, пробирку нагревают 20 мин на паровой бане с температурой 222° (метилсалицилат), затем начинают нагревать на паровой бане с температурой 283° (диметилфталат) и через 10 мин давление снижают до 0,3 мм (или меньше), что занимает 15—20 мин. Необходимо принимать соответствующие меры по технике безопасности (см. синтез № 2). Поликонденсация продолжается в течение 3 час; изменение скорости пробуккивания пузырьков азота через расплав указывает на изменение вязкости расплава.

Конденсационную пробирку охлаждают в токе азота, завернув ее в полотенце: при охлаждении полимера пробирка может растрескиваться и при этом могут отлетать куски стекла. Выход полимера количественный, если не происходила отгонка диметилтерефталата на ранних стадиях реакции. Логарифмическая приведенная вязкость в смеси *симм*-тетрахлорэтан и фенол (40:60 по объему) должна быть около 0,6—0,7 (0,5%-ный раствор при 30°). Из расплава могут быть получены эластичные жесткие пленки и прочные волокна, способные к холодной вытяжке. Температура плавления кристаллитов полимера ~260°, в то время как температура плавления полимера в целом около 270°.

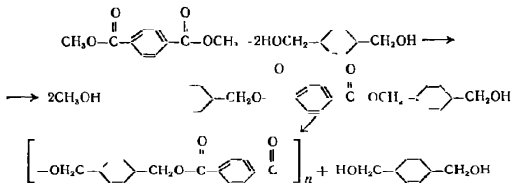
Описанную выше методику можно применить для получения разнообразных полиэфиров. Для этой реакции пригодны самые разнообразные катализаторы. Один из них тетраизопропилтитанат — был использован при синтезе полиэфира, содержащего циклы в остатке гликоля или кислоты, а именно при синтезе полиэфира из терефталевой кислоты и 1,4-циклогександикарбинола.

57. Синтез 1,4-циклогександикарбинола [36, 42]

100 г диметилтерефталата гидрируют в 800 мл спирта над 10 г никеля Ренея при температуре 200° и давлении 140 ат [36, 42]. Когда поглощение водорода прекращается, смесь фильтруют, спирт отгоняют в вакууме, а остаток фракционируют на колонке Вигрэ высотой 25 см. Получают около 95 г диметилгексагидротерефталата с т. кип. 124°/5 мм. Этот диэфир далее гидрируют над 8 г медно-хромового катализатора [42] при 255° и 280 ат. По окончании гидрирования катализатор отделяют, а остаток перегоняют сначала на колонке Вигрэ высотой 15 см, затем на прецизионной колонке. Т. кип. гликоля 117—120°/0,5 мм. Он перегоняется в виде низкой жидкости, которая при стоянии частично затвердевает. Продукт

представляет смесь *цис*- и *транс*-изомеров. Применяется также гидрирование диэфиров натрием в спирту [45].

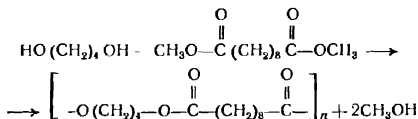
58. Синтез полиэфира из терефталевой кислоты и 1,4-циклогександикарбинола [41а]



Смесь 25,0 г (0,148 моля) 1,4-циклогександикарбинола, 13 г (0,067 моля) диметилтерефталата и 0,02 г тетраизопротитаната загружают в конденсационную пробирку. Смесь нагревают в токе азота при 197° на паровой бане 3 час (так же, как описано в предыдущем примере). Затем пробирку нагревают при 220° 15 мин для удаления последних следов метанола и начинают поликонденсацию, продолжая нагревание при 283° в вакууме, причем вакуум увеличивают медленно, в течение 15 мин до 0,2 мм. Поликонденсацию завершают за 3 час. После охлаждения полимер извлекают, разбив пробирку (см. синтез № 56). Полиэфир имеет логарифмическую приведенную вязкость 0,5—0,6 [0,5%-ный раствор при 30° в смеси тетрахлорэтана и фенола (40:60 по весу)] и т. пл. 285—290°. Он растворим в серной кислоте и горячем *о*-дихлорбензоле. Пленки можно формовать из расплава при 285°. Нити также можно получать из расплава.

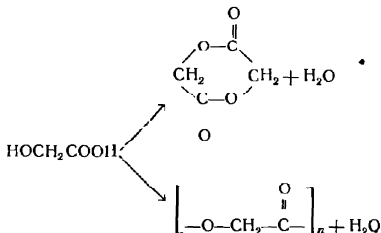
Полиэфиры из алифатических мономеров обычно имеют низкую температуру плавления, если они даже имеют высокий молекулярный вес. Хотя многие из этих полиэфиров являются кристаллическими и обладают волокнообразующими свойствами, в немодифицированном виде они находят лишь ограниченное применение. Для синтеза этих полиэфиров применяют методы прямой этерификации и переэтерификации. Наиболее часто употребляемым катализатором в этой реакции является окись свинца, применение которой рассматривается ниже, при описании поликонденсации диметилсебацата с тетраметиленгликолем. В этом случае употребляют эквимольную смесь исходных мономеров, и имеет место только одна реакция переэтерификации, приводящая к образованию полимера.

59. Получение полиэфира из тетраметиленгликоля и диметилсебацата [48]

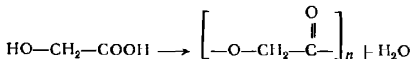


Смесь 4,95 г (0,055 моля) тетраметиленгликоля (см. синтез № 53), 11,50 г (0,050 моля) диметилсебацата, 0,1 г окиси свинца и 0,1 г ди-*трет*-бутилгидрохина помещают в конденсационную пробирку с боковым отводом и азотподводящей капиллярной трубкой, конец которой доходит до дна пробирки (см. синтез № 56). Пробирку нагревают при 172° на паровой бане в течение 2 час при атмосферном давлении в токе азота. Затем давление медленно понижают в течение 4 час до 0,05 мм. Далее температуру повышают до 215° в течение 4 час при том же остаточном давлении. Нагревание можно производить с перерывом на ночь. Пробирку охлаждают в токе азота; полиэфир представляет собой белое твердое вещество. Выход почти количественный (12—13 г); логарифмическая приведенная вязкость около 1,0 (0,5%-ный раствор в хлороформе при 25°); т. пл. 60—65°. Из расплава можно сформовать нити, которые обладают способностью к холодной вытяжке.

Во многих бифункциональных соединениях тенденция к внутримолекулярной циклизации настолько велика, что подавляет межмолекулярную поликонденсацию. Примером оксикислоты, имеющей большую склонность к циклизации с образованием димера, является гликолевая кислота. Однако из гликолевой кислоты можно получить линейный полимер в том случае, если реакцию направить преимущественно в сторону образования полиэфира, а не циклического димера [38]:

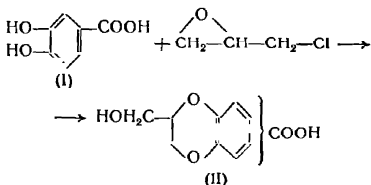


60. Получение полиэфира из гликолевой кислоты [38]



15 г (0,197 моля) гликолевой кислоты, перекристаллизованной из *n*-бутилового спирта, с т. пл. 80—80,5° смешивают с 0,015 г светостабилизатора - трифенилфосфитом и 0,001 г катализатора — трехокиси сурьмы в конденсационной пробирке с отводной и азот-подводящей трубками (см. синтез № 2 и № 56). Пробирку погружают в этиленгликолевую паровую баню с температурой 197° на 0,5—1 час; в течение этого периода кислота плавится и происходит энергичное выделение воды. Опустив газоподводящую трубку в расплав кислоты, пропускают медленный ток азота. Когда реакция становится более бурной, давление по возможности быстро понижают до 1,0 мм (или меньше). Большое количество воды и немного циклического димера отгоняется в течение следующих 70—80 мин. Необходимо нагревать отводную трубку, чтобы избежать затвердевания в ней димера. Расплав полимера становится мутным и начинает кристаллизоваться. Конденсационную пробирку быстро переносят в нафталиновую паровую баню (218°) и нагревают 3—4 часа. При этом давление не должно превышать 1 мм. Непрерывно через расплав пропускают медленный ток азота. На этой стадии реакции полимер может в какой-то степени приобрести окраску. В конце этого периода расплав становится очень вязким и может частично затвердеть. Пробирку вынимают из бани и охлаждают до комнатной температуры в вакууме. Затем давление повышают до атмосферного и полимер вынимают, разбив пробирку. Блок полиэфира освобождают от кусков стекла и измельчают в мельнице в порошок (20 меш). Порошок помешают в круглодонную колбу, снабженную стеклянной пропеллерной мешалкой и отводом к вакуумной линии, и нагревают на паровой бане при 218° и в вакууме не более 1,0 мм, непрерывно перемешивая порошок. Поликонденсацию в твердом состоянии продолжают не менее 8 час. Чтобы получить высокомолекулярный полимер, эту стадию поликонденсации необходимо проводить очень тщательно. Окрашивание можно уменьшить, применяя очень чистый мономер и поддерживая температуру поликонденсации не выше 220°. Цвет полученного полимера может варьировать от рыжеватого коричневого до темно-коричневого. Вискозиметрия (50—60%), т. пл. 230—235° (температура размягчения ~230°). Логарифмическая приведенная вязкость 0,6—1,0 [0,5%-ный раствор в смеси фенола и трихлорфенола (60:40 по весу) при 30°]. Полимер медленно разрушается при контакте с растворителем. Определение вязкости раствора необходимо производить возможно быстрее после приготовления раствора. Из расплава полиэфира при 240° можно формировать прозрачные жесткие пленки, которые обладают меньшей вязкостью раствора, чем исходный полимер, что свидетельствует о разрушении полимера. Однако пленки еще возможно подвергнуть вытяжке при 50—60° на 100%. Прочность пленок в результате вытяжки увеличивается. При продолжительном кипячении с водой полимер в значительной степени разрушается (деструктурист).

Необычным и интересным примером получения полиэфиров из оксикислот является поликонденсация оксикарбоновой кислоты, полученной из протокатеховой кислоты и эпихлоргидрина [14]:



Протокатеховую кислоту получают из пульпы после гидролиза древесной массы.

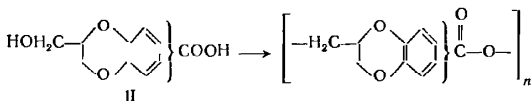
Оксикарбоновая кислота (II) является мономером типа АВ и получается в виде смеси изомеров (6- и 7-изомеры). В то время как полиэфир, полученный из чистого изомера (не установлено какого — 6- или 7-изомера), обладает т. пл. выше 300° и плавится с разложением, полиэфир из смеси изомеров (синтез которой приводится ниже) устойчив выше температуры его плавления (210°). Это является еще одним примером влияния строения цепи на свойства в ряду сополимеров с хаотическим распределением звеньев в макромолекулах.

61. Синтез оксикислоты II (смеси изомеров)

В колбу, снабженную механической мешалкой, газоподводящей трубкой и капельной воронкой, загружают 187 г (1,21 моля) протокатеховой кислоты и заполняют колбу азотом. В колбу приливают раствор 100 г (2,5 моля) едкого натра в 945 мл воды и полученный раствор охлаждают до 40—50°. Добавляют 112 г (1,21 моля) эпихлоргидрина в течение 2 час при непрерывном перемешивании. Температуру поддерживают равной 40—50° и реакцию проводят в атмосфере азота. По окончании прибавления раствора эпихлоргидрина реакцию ведут в течение 7 час. Смесь выливают в раствор 240 г концентрированной соляной кислоты в 240 г воды при энергичном перемешивании. Образующийся вначале маслоподобный продукт со временем затвердевает. Его измельчают, фильтруют, промывают водой и высушивают при 140°. Выход сырого продукта 168 г (66%). Неочищенную кислоту растворяют в 400 мл метанола, насыщают сухим HCl и этерифицируют при кипячении 24 час. После

удаления избытка метанола и хлористого водорода в вакууме от водоструйного насоса оставшийся метиловый эфир перегоняют на колонке Вигрэ высотой 25 см, собирая фракцию, кипящую при 175—196°/0,4—1,5 мм. Выход эфира 115 г (43%). Эфир омыляют при кипячении в течение 2 час в атмосфере азота в растворе 60 г едкого натра в 250 мл воды. После охлаждения раствор подкисляют соляной кислотой. Полученная кислота отделяется в виде масла, быстро затвердевающего. После 2-кратной перекристаллизации из минимального количества кипящей воды с добавкой активированного угля осадок отфильтровывают и высушивают в вакууме при 50—60°. Т. пл. 141—168°, выход 74 г (35%). Полученная таким способом кислота бесцветна. Рассчитанный эквивалент нейтрализации 210; найденное значение эквивалента нейтрализации 212. Продукт представляет собой смесь 6- и 7-изомеров.

62. Синтез полиэфира из оксикислоты II [14]



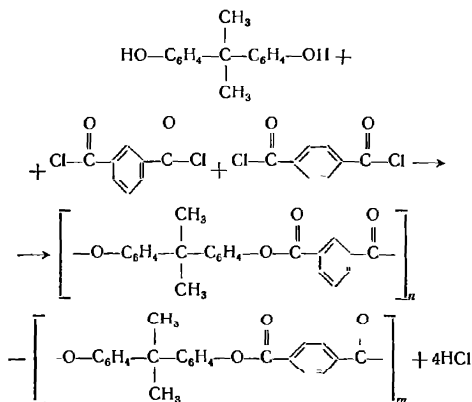
10 г (0,047 моля) оксикислоты II помещают в конденсационную пробирку с боковой трубкой, присоединенной к вакуумной системе, и газоподводящей трубкой, конец которой доходит почти до дна пробирки (см. общие указания и меры предосторожности при синтезе № 2 и № 56). Пробирку эвакуируют до остаточного давления 1,0 мм в, пропуская медленный ток азота, нагревают на паровой бане при 270° в течение 17 час, после чего охлаждают в токе азота. Получают твердый прозрачный стеклообразный полиэфир. Выход почти количественный (9 г). Т. пл. 210°, логарифмическая приведенная вязкость 0,6—0,7 (0,5%-ный раствор в м-крезоле при 25°). Из расплава при температуре 270° могут быть получены волокна. Если полученные из расплава волокна пропускать в воду, нагретую до 80°, одновременно осуществляя вытяжку на 140%, можно значительно увеличить их прочность (до 4 г/денье).

В отличие от полиэфиров, полученных из алифатических компонентов (см. обсуждение при синтезе № 59), все ароматические полиэфиры обычно обладают высокой температурой плавления. Наиболее эффективный способ их получения — метод межфазной поликонденсации из натриевых солей дифенолов [26]. В описываемом ниже синтезе рассматривается получение сополимера, который имеет большую растворимость и легче поддается обработке, чем каждый из соответствующих гомополимеров. Соплимер обладает высокой температу-

рой плавления, а именно 280° , что объясняется влиянием на свойства полимера присутствующих в макромолекулах колец.

Рассматриваемая техника поликонденсации успешно применяется для синтеза полимеров из многих дифенолов, и, по-видимому, она вообще применима для синтеза полиарилатов из тех дифенолов, натриевые соли которых растворимы в воде. Особенно она рекомендуется для получения полиэфиров из хлорангидридов ароматических кислот, поскольку они трудно гидролизуются сильнощелочными растворами солей дифенолов.

63. Синтез смешанного полиэфира из дифенилолпропана и хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот (50 : 50) [26]



В смеси с мешалкой, вращающейся с малой скоростью, готовят раствор 5,70 г (0,025 моля) дифенилолпропана (диана) и 2,0 г (0,050 моля) едкого натра в 150 мл воды [диан лучше очищать по прописи, приведенной в синтезе поликарбоната (синтез № 65)]. Раствор едкого натра лучше брать в виде титрованного раствора (не содержащего карбоната), поскольку это обеспечивает более точную дозировку, чем при добавлении твердой щелочи,

При приготовлении раствора скорость перемешивания должна быть небольшой, а при поликонденсации мешалка должна вращаться с максимальной скоростью. Второй раствор готовят растворением 2,54 г (0,0125 моля) хлорангидрида изофталевой кислоты и 2,54 г (0,0125 моля) хлорангидрида терефталевой кислоты в 75 мл хлороформа. Дихлорангидрид изофталевой кислоты можно очищать перекристаллизацией из сухого гексана (100 г хлорангидрида в 50 мл гексана), охлаждая до 21—24° (нельзя применять охлаждающие льдом!). Т. пл. дихлорангидрида 42—43°. Дихлорангидрид терефталевой кислоты очищают, как описано в синтезе № 24. Синтез дихлорангидрида изофталевой кислоты, практически не отличающийся от синтеза дихлорангидрида терефталевой кислоты, также описан в синтезе № 24.

Хлороформ предварительно необходимо тщательно отмыть водой для удаления спирта (добавляемого в хлороформ в качестве стабилизатора). Далее, хлороформ следует высушить над гидридом кальция. К раствору в смесителе добавляют 15 мл 10%-ного водного раствора дюпонола ME* и мешалку смесителя переключают на максимальную скорость. К энергично перемешиваемому водному раствору быстро добавляют раствор в хлороформе смеси дихлорангидридов. Быстро перемешиваемый раствор имеет тенденцию вспениваться. Смеситель можно прикрыть алюминиевой фольгой с отверстием в центре и раствор хлорангидридов добавлять через воронку для сыпучих веществ, вставленную в отверстие. Образующуюся эмульсию перемешивают 5 мин и мешалку выключают.

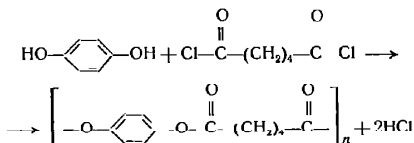
Тонкую эмульсию (масло в воде) выливают в 1 л ацетона для коагуляции полимера и экстракции растворителя. Полимер отфильтровывают и один раз промывают на фильтре ацетоном. Куски полимера переносят в смеситель и промывают 500 мл воды для удаления соли. Твердый полиэфир опять отфильтровывают и промывают на фильтре не менее двух раз водой и окончательно ацетоном. Сушат 24 часа в вакуум-сушильном шкафу при 90°. Сухой полимер весит 8—8,5 г (90—97%). Полиэфир, полученный этим методом из очищенных исходных мономеров, имеет логарифмическую приведенную вязкость в смеси сим-тетрахлорэтана и фенола (40:60 по весу) 1,8—2,2 (0,5%-ный раствор при 30°) и т. пл. 280°. Он хорошо растворим в галогенированных углеводородах, горячем циклогексаноне, пиридине и фенолах и слабо растворим в горячем диметилформамиде, лиоксане и тетрагидрофуране. Пленки можно получать литьем, а волокна — прядением из растворов во всех перечисленных хороших растворителях.

Дихлорангидрид адипиновой кислоты реагирует при повышенной температуре с гидрохиноном в совершенно безводном инертном растворителе (например, в нитробензоле) с образованием высокомолекулярного поли-

* Марка поверхностноактивного вещества, выпускаемого фирмой Дюпон и представляющего собой лаурилсульфат натрия. — *Прим. ред.*

эфира. Выделяющийся хлористый водород удаляется из кипящего растворителя вместе с током инертного газа, поэтому добавка акцептора кислоты не нужна. Чтобы получить высокомолекулярный продукт, для реакции необходимо брать очень чистые исходные компоненты и растворитель, а полимер должен растворяться или очень хорошо набухать в горячем растворителе, в котором проводится реакция.

64. Синтез полиэфира из дихлорангидрида адипиновой кислоты и гидрохинона [95]



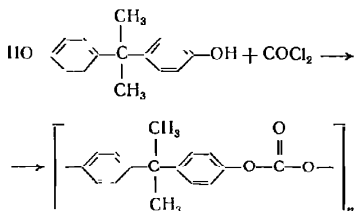
Для поликонденсации применяют гидрохинон, четырежды перекристаллизованный из воды. Воду предварительно освобождают от кислорода кипячением и охлаждением в токе инертного газа (пробулькиванием газа через всю массу воды). Дихлорангидрид адипиновой кислоты дважды перегоняют в вакууме в токе азота при температуре паровой бани не выше 150° . Т. кип. $70-72^\circ/1$ мм; $112-115^\circ/10$ мм. Перегонять необходимо очень быстро во избежание возможного при продолжительных нагреваниях разложения. Нитробензол очищают тщательной промывкой водой с последующим высушиванием над CaCl_2 , трехкратной перегонкой над P_2O_5 при атмосферном давлении и, наконец, перегонкой над P_2O_5 в вакууме от масляного насоса. Нитробензол следует хранить в условиях полного отсутствия влаги и в атмосфере азота.

Смесь 7,872 г (0,0232 моля) дихлорангидрида адипиновой кислоты, 4,728 г (0,0233 моля) гидрохинона и 20,0 мл нитробензола помещают в трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную холодильником с осушительной трубкой. Колбу нагревают и охлаждают в токе азота, который подается через газоподводящую трубочку, опущенную до дна колбы. Реакционную смесь медленно (в течение 2,5 час) нагревают на масляной бане до $140-147^\circ$ и затем выдерживают при этой температуре 6 час. В течение этого периода через реакционную массу пропускают медленный ток азота. Необходимо избегать подъема температуры выше 150° , так как дихлорангидрид выше этой температуры разлагается. Затем нитробензол отгоняют в вакууме от масляного насоса при температуре масляной бани $\sim 147^\circ$. Оставшийся твердый остаток высушивают 2 час при температуре не выше $147^\circ/1,0$ мм. Полученный полиэфир — белый или слегка окрашенный продукт — имеет логарифмическую приведенную

вязкость 1,0—1,4 в смеси нитробензола и фенола (1:1 по весу) (0,5%-ный раствор при 25°); т. пл. ~ 240°. Из расплава можно формировать нити.

Фосген, низший представитель ряда дихлорангидридов дикарбоновых кислот, можно применять непосредственно в реакции с дифенолами для получения поликарбонатов [68, 69]. Реакция легко протекает в растворе пиридина или в водном растворе едкого натра. Поликарбонаты можно также получать из дифенолов и диалкилкарбонатов реакцией переэтерификации [66, 96].

65. Синтез поли[2, 2-пропан-бис-(4-фенилкарбоната)] [63, 68]



Осторожно! Фосген токсичен! Работать с хорошей тягой!

Реакцию проводят в трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной эффективной мешалкой, холодильником, защищенным осушительной трубкой, термометром, погруженным в реакционную смесь, и газоподводящей трубкой для подачи фосгена, конец которой опущен почти до самого дна колбы. Воздух из колбы вытесняют азотом и в колбу загружают 98 г (0,43 моля) дифенилолпропана с т. пл. 159—160°, перекристаллизованного из толуола (80 г в 1 л) и 700 мл чистого пиридина. Когда дифенол растворится, через раствор при перемешивании пропускают фосген со скоростью около 1 г/мин. Температуру поддерживают равной 25—30°, охлаждая колбу, если нужно, водой со льдом. Расход фосгена можно контролировать периодическим или непрерывным взвешиванием баллона с фосгеном или взвешиванием жидкого фосгена и последующим его испарением. Теоретическое количество фосгена — 42,6 г (0,43 моля), но необходимо применять 10—15 вес. % избытка, так как происходит потеря фосгена (не вступившего в реакцию) через холодильник. Газы из реакционной колбы необходимо улавливать либо в ловушке с водно-спиртовой щелочью, либо в специальном скруббере, орошаемом большим количеством воды.

Потеря фосгена можно избежать, применяя умеренное перемешивание, благодаря чему исключается возникновение сильного завихрения. Примерно после прибавления половины фосгена начинают образовываться кристаллы солянокислого пиридина. Ближе к концу реакции раствор становится вязким, и скорость прибавления фосгена снижается, пропуская газ очень медленно. В конце реакции раствор приобретает желтую или красную окраску, и ток фосгена прекращают. Окраску можно уничтожить, добавляя небольшое количество раствора дифенола в пиридине. Полимер выделяют, выливая реакционную смесь в энергично перемешиваемый 4-кратный по сравнению с объемом смеси объем воды. Полиэфир отфильтровывают, промывают на фильтре водой и суспендируют в 1 л воды при 80° в течение 10 мин при перемешивании. Суспензию фильтруют, осадок промывают на фильтре и затем высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 80°. Логарифмическая приведенная вязкость в смеси симм-тетрахлорэтана с фенолом (40:60 по весу) 0,6—0,8 (0,5%-ный раствор при 25°); т. пл. ~240°. При этой температуре из расплава можно получать прочные эластичные пленки. Полиэфир растворим в хлорированных углеводородах, например в 1,1,2-трихлорэтано.

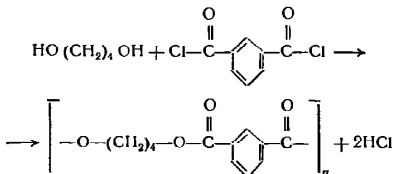
Другим вариантом синтеза является проведение реакции в среде метилсепхлорида на границе с водным раствором едкого натра.

В трехгорлую колбу емкостью 3 л, снабженную мешалкой, холодильником и газоподводящей трубкой, достигающей дна колбы, загружают 137 г (0,6 моля) дифенола, 60 г (1,5 моля) едкого натра, 10 г бензилтриметиламмонийхлорида, 1 л дистиллированной воды и 500 мл метилсепхлорида. Смесь энергично перемешивают, поддерживая температуру 20° при помощи ледяной бани, и пропускают ток фосгена со скоростью 2 г/мин. Добавляют еще 40 г (1,0 моль) едкого натра порциями так, чтобы смесь все время имела сильнощелочную реакцию.

Полнконденсацию можно считать законченной, если после испарения метилсепхлорида из отобранной пробы остаются жесткие чешуйки полимера. Метилсепхлорид отгоняют на паровой бане и полимер промывают, как описано в предыдущем случае. Полимер идентичен полимеру, синтез которого описан выше. Выход 140 г (86%); логарифмическая приведенная вязкость полимера около 0,6.

По реакции дихлорангидридов дикарбоновых кислот с гликолями в расплаве полиэфиры получают значительно быстрее, чем методами поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами или диэфирами [32, 33]. Выделяющийся при реакции хлористый водород необходимо удалять, чтобы избежать образования хлористых алкилов или простых эфиров. Реакция применима для большинства алифатических гликолей, имеющих не менее 3 атомов углерода между гидроксильными группами, и для дихлорангидридов ароматических кислот, за исключением дихлорангидрида о-фталевой кислоты.

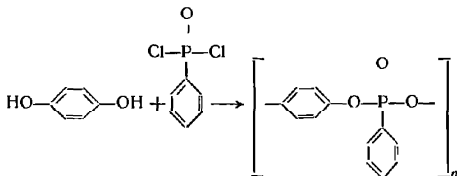
66. Синтез политетраметиленизофталата [32]



Трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную азотподводящей трубкой, конец которой расположен ниже поверхности реакционной смеси, механической мешалкой и выходной трубкой для азота и выделяющегося хлористого водорода (отходящие газы необходимо пропускать через ловушку), заполняют азотом и загружают в нее сначала 40,60 г (0,20 моля) хлорангидрида изофталевой кислоты и вслед за этим 18,02 г (0,20 моля) тетраметиленгликоля (очистка хлорангидрида описана в синтезе № 63, гликоля — в синтезе № 53). Благодаря теплу, выделяющемуся при реакции, дихлорангидрид изофталевой кислоты плавится. Реакционную смесь энергично перемешивают и пропускают через нее азот для удаления из реакционной среды хлористого водорода. Последний может вызывать осмоление. Еще важнее в начале реакции поддерживать температуру не выше 50°, что достигается охлаждением колбы льдом. Примерно через 1 час выделение хлористого водорода значительно замедляется и смесь начинает затвердевать. Тогда температуру реакционной смеси поднимают до 180° при помощи масляной бани и смесь выдерживают при этой температуре 1 час. За последние 10 мин этого периода нагревания при 180° следы хлористого водорода удаляют в вакууме при остаточном давлении 0,5—1,0 мм. Полученный полимер — белое твердое вещество с логарифмической приведенной вязкостью ~0,5 (0,5%-ный раствор в смеси *сим-м*-тетрахлорэтилен — фенол (40:60 по весу) при 25°). Полимер аморфен, температура размягчения 100—110°. Он растворим в 1,1,2-трихлорэтаноле, муравьиной кислоте, диметилформамиде и *м*-крезоле. Когда полиэфир кристаллизуется, его температура плавления повышается до 140° и он становится нерастворимым в диметилформамиде и муравьиной кислоте. Пленки, полученные поливом из раствора, в трихлорэтаноле или хлороформе, кристаллические и могут оказаться очень хрупкими благодаря высокой степени кристалличности. Аморфные пленки можно получать, выливая расплав на стекло, равномерно распределяя расплав по стеклу тонким слоем при помощи специального ножа и затем вызывая кристаллизацию нагреванием при 70° в течение 3 час. Из расплава можно также получить волокна. Аморфные пленки и волокна в холодном состоянии можно растянуть вручную. При длительном выдерживании в растянутом состоянии образцы имеют тенденцию к кристаллизации. Аморфные волокна и пленки до некоторой степени каучукоподобны,

Полиэфиры фосфиновых кислот можно получить из дихлорангидридов фосфиновых кислот и гликолей. Например, дихлорангидрид фенилфосфиновой кислоты можно конденсировать с гидрохиноном или с ди- и тетрахлоргидрохиноном с получением пленко- и волокнообразующих полимеров [81, 82]. Были получены также полиэфиры фенилтиофосфиновой кислоты.

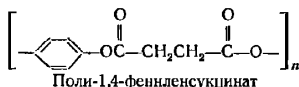
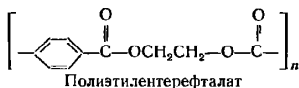
67. Синтез полиэфира из фенилфосфиновой кислоты и гидрохинона [81]



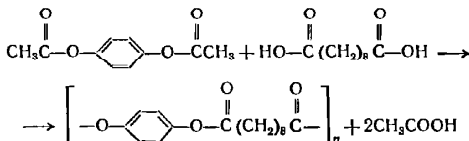
В конденсационную пробирку загружают 10,2 г (0,0525 моля) свежеперегнанного (т. кип. 104°/4 мм) дихлорангидрида фенилфосфиновой кислоты [83] и 5,50 г (0,0500 моля) гидрохинона. Пробирку заполняют азотом (см синтез № 2) и нагревают при атмосферном давлении при 139° на паровой бане в течение 16 час, причем все это время через расплав пропускают медленный ток азота через капиллярную трубку, лежащую до дна пробирки. Нагревание продолжают при 218° еще 4 часа, а затем при 152°, снижая давление до 1—2 мм за 30 мин. Нагревание при этих температуре и давлении продолжают 4 часа. Затем пробирку переносят в баню с температурой 242° на 17 час, причем через расплав пропускают медленный ток азота на всех стадиях реакции. Наконец, нагревают 4 часа при температуре 280—290° при том же вакууме. Реакцию заканчивают, когда вязкость расплава перестает увеличиваться, что оценивается по скорости пробуживания пузырьков азота. Пробирку охлаждают, не прекращая тока азота. Полученный полиэфир имеет т. пл. ~130°. Из расплава можно получить волокна, обладающие способностью к холодной вытяжке. Полимер растворим в хлороформе и дихлорэтаноле. Логарифмическая приведенная вязкость в дихлорэтаноле около 0,4 (0,5%-ный раствор при 25°).

В предыдущих синтезах (№ 63—65) описано получение полиэфиров (полиарилатов) из дихлорангидридов дикарбоновых кислот и дифенолов. Полиарилаты на основе алифатических дикарбоновых кислот могут быть также получены реакцией ацидолиза сложных эфиров дифенолов свободной кислотой [85].

В приводимом ниже примере описан синтез полиэфира себаценовой кислоты и гидрохинона. Полиэфир из резорцина можно получить по этой же методике, как и полиэфир гидрохинона и янтарной кислоты. Последний представляет собой как бы «перевернутый» полиэтилентерефталат; структуры формально идентичны в том смысле, что в обоих имеются бензольные кольца в *пара*-положении, у которых находятся по две метиленовые и по две карбоксильные группы. Свойства этих полимеров также очень близки.



68. Синтез полиэфира из гидрохинона
и себаценовой кислоты [85]



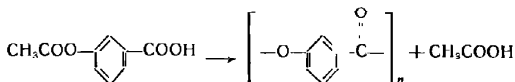
Применяемый в качестве исходного продукта *n*-фенилендиацетат [21] получают следующим образом: растворяют 11 г (0,10 моля) гидрохинона в растворе 9 г (0,22 моля) едкого натра в 45 мл воды в конической колбе емкостью 250 мл. Колбу охлаждают льдом, а небольшое количество льда загружают в колбу. Затем сразу добавляют 22,4 г (0,22 моля) уксусного ангидрида и колбу вручную энергично встряхивают (в ледяной бане) 7–8 мин. Белый осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта. Высушивают при 60° в вакуум-сушильном шкафу. Выход 17 г (88%), т. пл. 123–124°.

Смесь 9,70 г *n*-фенилендиацетата (0,05 моля), 10,10 г (0,05 моля) себаценовой кислоты и 0,03 г толуолсульфокислоты (моногидрата)

загружают в конденсационную пробирку. Пробирку заполняют азотом, полаявая его через капиллярную трубку, охлаждающую до дна (см. синтеза № 2 и 56). Температуру медленно (в течение 30 мин) повышают с 180 до 230°; при этом отгоняется уксусная кислота. Затем температуру за 45 мин повышают до 280°, а давление медленно (за 10 мин) снижают до ~0,3 мм. При этих температуре и давлении нагревание продолжают 45 мин. Во время нагревания через расплав пропускают медленный ток азота. Продукт представляет собой темно-окрашенное твердое вещество с т. пл. ~170° и логарифмической приведенной вязкостью 0,5—0,6 (0,5%-ный раствор в *м*-крезоле при 30°). Из расплава можно получить пленки и нити.

Ацетаты *м*- и *п*-оксибензойных кислот могут претерпевать реакцию ацидолиза с выделением уксусной кислоты и образованием высокомолекулярного сополимера. При конденсации *м*-оксибензойной кислоты могут получаться полиэфиры, но *пара*-изомер не способен образовывать соответствующий гомополиэфир.

69. Синтез полиэфира *м*-оксибензойной кислоты [34А]



м-Ацетоксибензойную кислоту получают нагреванием *м*-оксибензойной кислоты с избытком уксусного ангидрида в течение 3 час. концентрированием реакционной смеси в вакууме и перекристаллизацией остатка из смеси бензола с лигроином; т. пл. 130,5—131,5°.

10 г *м*-ацетоксибензойной кислоты и небольшое количество магниевой стружки (~0,01% от веса мономера) загружают в конденсационную пробирку с боковой отводной трубкой и газоподводящей трубкой, которую можно опускать до дна пробирки. Пробирку заполняют азотом (см. синтеза № 2 и 56) и погружают в паровую баню с температурой 220°. Через расплав непрерывно пропускают медленный ток азота. Давление постепенно снижают до 60 мм. Из пробирки отгоняется уксусная кислота. Через 2 часа пробирку переносят в паровую баню с температурой 300° и давление снижают до 0,2 мм. При этой температуре нагревание продолжают до достижения максимальной вязкости расплава, что оценивается по скорости пробукливания в расплаве пузырьков азота. Полимер охлаждают в токе азота. Логарифмическая приведенная вязкость ~0,5 [0,23%-ный раствор в смеси *сим*-тетрахлорэтана и фенола (40:60 по весу) при 30°]. Полимер плавится при 185—205° и растворим в 1,1,2-трихлорэтано, *м*-крезоле и *N,N*-диметиланилине.

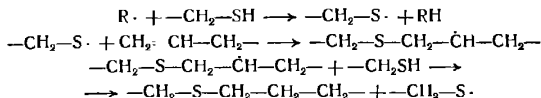
Другой вариант метода поликонденсации можно осуществлять проведением реакции в колбе емкостью 100 мл, снабженной трубкой для подачи азота и стеклянной мешалкой; колба присоединяется к вакуумной линии. Применяют ~10—15 г *o*-терфенна или смесь изомеров дитиолисульфона в качестве добавки, снижающей вязкость расплава. Реакцию проводят при температуре 220—250° при таком давлении, при котором растворитель кипит (происходит дефлегмация), но еще не перегоняется. Разбавитель экстрагируют из полученного полимера ацетоном.

Полученный таким образом полимер можно подвергнуть дальнейшей поликонденсации в твердом состоянии. Полимер измельчают до размера частиц $\leq 0,8$ мм и нагревают при 160—170° в вакууме. Таким способом можно получить полимер с высокой вязкостью, например с логарифмической приведенной вязкостью ~0,9.

Описание синтеза других полиэфиров можно найти в ряде источников. В этой главе полиэфиры, модифицированные диизоцианатами, описаны в разделе V. Получение трехмерных полиэфирных смол описано в гл. 7. Методы синтеза полиэфиров, исходные вещества для синтеза, свойства полиэфиров и их применение очень подробно описаны в специальной монографии [13]*.

V. ДРУГИЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Дитиолы присоединяются к неконъюгированным диенам в растворе или эмульсии в присутствии свободно-радикальных катализаторов, причем образуются политиоэфиры [47]. Реакция, по всей вероятности, включает стадию иницированного присоединения сульфогидрида к олефину против правила Марковникова:

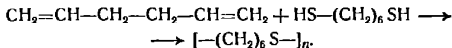


Политиоэфиры обычно плавятся при низкой температуре (100°), но способны образовывать волокна, если

* О методах синтеза и свойствах гетероцепных полиэфиров см. также монографию «Волокна из синтетических полимеров» под ред. Р. Хилла, Издательский, 1957, и книгу Коршака В. В. и Виноградовой С. В., «Гетероцепные полиэфиры», Изд. АН СССР, 1958. — Прим. ред.

имеют высокий молекулярный вес. Они обладают также некоторой кристалличностью.

70. Синтез полигексаметиленсульфида [47]



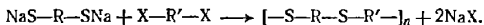
Предупреждение! Дитиолы могут вызывать дерматиты, особенно при продолжительном действии. Будьте осторожны при работе!

Смесь свежеперегнанных гексаметилендитиола (12,30 г, 0,0819 моля) и диаллила (6,72 г, 0,0819 моля) приготавливают и хранят под азотом в закрытой винтовой пробкой склянке емкостью 300 мл. К нему добавляют (в атмосфере азота) 125 г эмульсии, приготовленной из 5 г эмульгатора МР-189-FF (натриевая соль алкилсульфокислоты) и 500 мл дистиллированной воды. Сосуд закупоривают и охлаждают до температуры около 5° в бане со льдом.

Раствор катализатора готовят не более чем за 5 час до полимеризации, взяв для этого по 2,5 мл каждого из следующих растворов: 1,46 г персульфата аммония в 20 мл дистиллированной воды, 0,37 г метабисульфита натрия в 10 мл дистиллированной воды, 0,37 г сульфата натрия (гидрата) в 100 мл дистиллированной воды. Катализирующую смесь добавляют также в атмосфере азота, сосуд плотно закрывают и помещают на вращающуюся мешалку при 30° (баня с постоянной температурой). Перемешивать смесь можно также, прикрепляя сосуд к стержню металлической мешалки, которую затем помещают под острым углом в баню так, чтобы при вращении сосуд переворачивался.

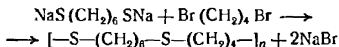
После 24-часового перемешивания полимер осаждают добавлением 35 мл 10%-ного раствора натрийалюминийсульфата, к которому добавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты. Полимер отфильтровывают и растворяют в 250 мл бензола. Влажный бензольный раствор фильтруют в 500 мл метанола, выпавший осадок отделяют, промывают метанолом и высушивают в вакуум-эксикаторе при давлении 1 мм. Выход белого твердого полимера составляет 17 г (95%). 70—75° логарифмическая приведенная вязкость 0,5—0,7 (0,5%-ный раствор в бензоле при 25°). При вязкости выше 0,45 из расплава можно получить волокна, способные к холодной вытяжке.

Политиоэфиры образуются также при взаимодействии натриевой соли дитиолов с дигалоидалканами [49, 56]:



Ниже приводится пример такой реакции,

71. Синтез полиалкилсульфида с чередующимися тетра- и гексаметиленовыми звеньями [49]

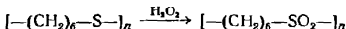


В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с осушительной трубкой, перегоняют 30 мл абсолютного спирта [30]. К нему добавляют 0,92 г (0,04 моля) натрия. После растворения натрия загружают 3,0 г (0,02 моля) перегнанного гексаметилендитиола. Соль дитиола выпадает, но вновь растворяется при нагревании раствора до кипения. К этому кипящему раствору вначале добавляют 40 мл сухого бензола (не содержащего тиофена), а затем, как можно быстрее, 4,30 г (0,02 моля) перегнанного тетраметилсбромид в 10 мл бензола. В результате происходит энергичная реакция. Когда реакция затихнет, добавляют еще 25 мл бензола; смесь кипятят в течение ночи и затем охлаждают до комнатной температуры. Выпавший полимер (часть) отделяют фильтрованием. Собранный полимер освобождают от неорганических солей перемешиванием с тремя последовательными порциями воды по 100 мл и фильтрованием. Таким образом получается около 0,5 г полимера с вязкостью 0,5—0,6 (0,5%-ный раствор в бензоле при 25°) после высушивания в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора при давлении 0,01 мм около 65°.

Остальную часть полимера можно извлечь, выливая фильтрат после основной реакции в 500 мл метанола и перемешивая. Выпавший полимер (~2,1 г) отделяют фильтрованием, хорошо промывают метанолом и высушивают в вакууме. Логарифмическая приведенная вязкость около 0,3.

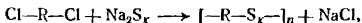
Политиоэфиры были количественно окислены до соответствующих полисульфонов в смеси муравьиная кислота — перекись водорода [56, 57]. Температуры плавления полисульфонов значительно выше, чем исходного полимера. Когда углеводородное звено состоит из шести метиленовых групп, полисульфон плавится при температуре ~212°, по сравнению с 75° для тиоэфира. Температура плавления линейно увеличивается с уменьшением длины углеводородного звена цепи. Был приготовлен ряд полисульфонов и прядением из расплава были получены волокна, способные к холодной вытяжке и обладающие достаточной прочностью. При этом углеводородная часть цепи имела не менее 4 атомов углерода. Полисульфон из пропилена и двуокиси серы (см. гл. 4), имеющий только 2 атома углерода в структурной единице, разлагается ниже температуры плавления.

72. Синтез полигексаметиленсульфона [57]



10 г (0,067 моля в пересчете на структурную единицу) хорошо измельченного полигексаметиленсульфида с вязкостью не ниже 0,5 (см. синтез № 70) суспендируют в 400 мл 90%-ной муравьиной кислоты в 1-литровой трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и мешалкой. Реакционную смесь нагревают до 50° при перемешивании и по каплям добавляют 40 г 30%-ной перекиси водорода (0,35 моля) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси существенным образом не менялась. После того как прилито немногим более половины перекиси водорода, суспендированный полимер переходит в раствор, а затем через короткое время снова начинает выпадать. По-видимому, полимерный сульфоксид представляет собой растворимую промежуточную форму. Раствор перемешивают и нагревание продолжают еще в течение 1 часа после добавления всей перекиси водорода. Затем смесь выливают в 4 л воды при перемешивании, полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают в вакуумной сушилке при 60°. Т. пл. около 212°, выход 12—12,5 г (95—100%). Полисульфон имеет практически ту же вязкость, что и исходный полимер.

В противоположность алифатическим политиоэфирам и сульфонам, которые не нашли промышленного применения, полисульфиды [29] являются основой получения каучуков типа тиоколов, отличающихся своей стойкостью к действию растворителей, масел. Эти полимеры получают конденсацией алифатических дигалогидопроизводных, обычно дихлоридов, с полисульфидом натрия:

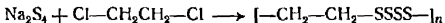
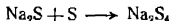


где R может быть любой алифатической группой, значение x колеблется от 2 до 4 (иногда может быть и выше).

В технологической практике в качестве дигалогидопроизводных чаще всего применяют дихлорэтан и хлорэкс. Полимеры, полученные таким образом, обычно имеют линейное строение. Чтобы получить сшитые продукты, добавляют полигалогидозамещенное соединение, например 1, 2, 3-трихлорпропан (~2 мол. %). Таким же путем можно модифицировать все полисульфиды, примеры синтеза которых даются ниже. Сшитые полимеры не способны к холодному течению, но производство их

более сложно, особенно на стадии получения латекса. Полимеризация в любом случае осуществляется просто смешиванием реагентов в воде и их нагреванием, иногда в присутствии диспергирующего агента. В последнем случае образуется дисперсия полимера (латекс), без диспергирующего агента — блочный полимер.

73. Синтез полиэтилететрасульфида [59]

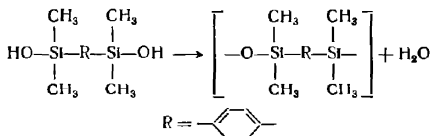


А. В трехгорлой колбе, емкостью 500 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, растворяют 38,4 г (0,40 моля) сульфида натрия (моногидрата) в 150 мл воды. К раствору добавляют 37,5 г (1,17 моля) серы и смесь нагревают до кипения в течение 1 часа с перемешиванием. К этому раствору в течение 1 часа при перемешивании приливают 40 г (0,40 моля) дихлорэтана при 70°. Темно-красный цвет раствора полисульфида исчезает только при добавлении последних порций дихлорэтана. Реакционную смесь нагревают при 70° еще 1 час, затем дают охладиться и верхний жидкий слой деаптируют с желтого каучукоподобного твердого продукта, который трижды промывают кипящей водой. После высушивания над фосфорным ангидридом в вакуум-эксикаторе выход полимера 50—54 г (79—86%). Полагают, что очень неприятный запах продукта обусловлен присутствием низкомолекулярных дитиолов или циклических дисульфидов. Сероуглерод вызывает набухание и частично растворяет полимер, четыреххлористый углерод и бензол вызывают набухание полимера в той же степени. Температура плавления полимера на горячем бруске около 130°.

Б. Чтобы приготовить описанный выше полимер в более легко обрабатываемой измельченной форме, полимеризацию проводят в присутствии суспензии гидроокиси магния [60]. Последовательность операций реакции А изменяется добавлением к раствору тетрасульфида натрия 8,5 г (0,04 моля), хлорида магния (гексагидрата) и 3,6 г едкого натра перед самым добавлением дихлорэтана. Добавление диспергирующего агента, например натриевой соли алкилнафталинсульфоновой кислоты, в количестве 5 г ускоряет реакцию нерастворимого в воде дихлорида. Конденсацию проводят, как и в реакции А, при энергичном перемешивании. По завершении реакции частички полимера отстаиваются в течение 2 час, и верхний слой декантируют. Полимер повторно диспергируют в воде перемешиванием и снова отделяют от промывной жидкости. Эту операцию повторяют дважды, чтобы удалить неорганические соли. Центрифугирование ускорит процесс промывки. Для некоторых целей дисперсия полимера в воде является удобной формой при переработке. Для коагуляции полимера в латекс можно добавить при перемешивании 10 мл концентрированной соляной кислоты. Губчатый каучуко-

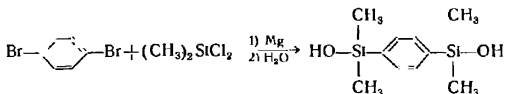
подобный желтоватый полимер выделяют и сушат в вакуум-эксикаторе, как описано выше.

Интересный линейный высокомолекулярный полисилоксан был получен конденсацией *n*-фенилен-бис (диметилсилола) в условиях поликонденсации в расплаве с выделением воды [79]:



Полимер — твердое вещество (т. пл. $\sim 130^\circ$) в противоположность каучукоподобным полидиметилсилоксанам, описываемым в гл 5

74. Синтез *n*-фенилен-бис-(диметилсилола) [79]



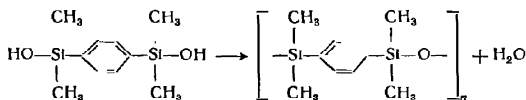
В 3-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с осушительной трубкой и 1-литровой капельной воронкой, помещают 656 г (5,09 моля) диметилдихлорсилана, 124 г (5,09 атома) стружек магния и 500 мл сухого эфира. К перемешиваемой смеси добавляют 400 г (1,69 моля) *n*-дибромбензола в 1100 мл сухого эфира — операция, которая должна продолжаться более 1 часа. Скорость добавления определяется скоростью выкипания эфира в результате выделяющегося тепла реакции. После загрузки приблизительно половины всего количества эфира образуется осадок. По завершении добавления эфира смесь перемешивают и нагревают до кипения в течение 12 час.

Смесь фильтруют в безводных условиях для удаления галогидных солей магния, которые промывают на фильтре 600 мл сухого бензола. Эфирный фильтрат и бензол после промывки смешивают и растворители удаляют отгонкой на паровой бане. При отгонке выделяются дополнительные количества галогидной соли магния, которую отфильтровывают и промывают сухим бензолом, после чего продолжается отгонка растворителей. Конечный остаток подвергают фракционной разгонке. Ожидаемый *n*-фенилен-бис (диметилхлорсилан) получается в виде твердого соединения с т. пл. 87° и т. кип. $108\text{—}110^\circ/1,5 \text{ мм}$; выход около 160 г (36%).

Для следующей стадии синтеза требуется охлаждаемая льдом трехгорлая колба, снабженная мешалкой и капетной воронкой. 13,6 г (0,052 моля) *n*-фенилен-бис-(диметилхлорсилана), растворенного в 200 мл безводного эфира, гидролизуют 70 мл 1,5 и раствора едкого натра в течение более 10 мин. Температуру щелочного раствора необходимо поддерживать при 0°, эфирный раствор следует приливать при энергичном перемешивании.

После окончания загрузки эфирный слой немедленно отделяют, а водный слой экстрагируют еще 100 мл эфира; соединенные эфирные растворы сразу высушивают над 20 г безводного поташа. Осушающий агент отделяют фильтрованием и эфирный раствор концентрируют в вакууме от водоструйного насоса до тех пор, пока не начнется образование кристаллов получаемого продукта. Их отделяют фильтрованием. Дополнительное количество продукта можно получить, добавляя бензол к маточному раствору. Продукт можно перекристаллизовать из смеси бензола с эфиром, как описано выше. *n*-Фенилен-бис(диметилсиланол) после высушивания в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием плавится при 135°. Выход около 7 г (58%).

75. Получение поли[*n*-фенилен-бис-(диметилсилоксана)] [79]



n-Фенилен-бис (диметилсиланол) (4 г) и маленький кусочек кипелки помещают в пробирку с боковым отводом. Приливают 4 мл 0,02%-ного водного раствора едкого натра, пробирку откачивают, промывают азотом (см. синтез № 2) и погружают в паровую баню с температурой 130° на 30 мин, принимая меры для того, чтобы вода не выделялась слишком быстро и не было потерь мономера. Далее пробирку нагревают 30 мин на паровой бане с температурой 200°, а затем 1 час при 259°.

Пробирку переносят в баню с температурой 273° и снабжают капилляром, доходящим до самого дна. Пробирку откачивают до остаточного давления 1—2 мм в течение 1—2 час или до тех пор, пока вязкость расплава не достигнет максимального значения. Затем полимер охлаждают в токе азота. Выход количественный (3,6 г). Полимер кристаллический, т. пл. ~130°, логарифмическая приведенная вязкость 0,7—1,0 (0,5%-ный раствор в толуоле при 25°). Значение вязкости 0,95 соответствует молекулярному весу около 135 000. Из расплава полисилоксана можно получить волокна, способные к вытяжке при комнатной температуре. Более сильную вытяжку можно осуществить при растяжении волокон над поверхностью, нагретой до 50°.

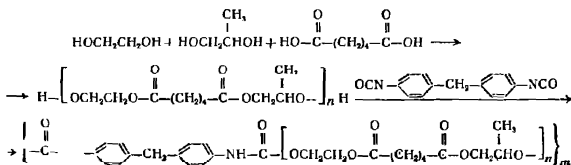
Интересный класс синтетических эластомеров был получен из сополимерных композиций, исходя из низко-

молекулярных алифатических сложных и простых полиэфиров, имеющих концевые гидроксильные или карбоксильные группы, способные к дальнейшей реакции с диизоцианатами. Последняя реакция может быть использована для связывания низкомолекулярных простых и сложных полиэфиров через уретановые связи [50]; если диизоцианаты взяты в избытке, то образуются полимеры с концевыми изоцианатными группами [15, 64]. Макромолекулы такого полимера могут быть связаны с помощью других реагентов, таких, как вода, диолы, аминоспирты, диамины [15], с образованием полимера с высоким молекулярным весом. Такие каучукоподобные продукты представляют собой сложные блок-сополимеры. Формулы, приписываемые этим материалам, являются приближенными, и точное их изображение из-за сложности структуры не представляется возможным.

В следующем примере описывается случай синтеза смешанного низкомолекулярного полиэфира, имеющего концевые гидроксильные группы. Он связывается эквивалентным количеством диизоцианата. Образующийся в результате полимер является высокомолекулярным и линейным. Однако можно видеть, что избыток диизоцианата в этой реакции может вызвать сшивание за счет реакции с образующимися группами NH уретановых связей. Действительно, именно эта реакция используется для получения сшитых эластомерных полиуретанов.

**76. Удлинение цепи смешанного полиэфира
из этилен- и пропиленгликолей и адипиновой кислоты
метилс-бис-(4-фенилизоцианатом) [50]**

A. Приготовление полиэфира



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, грубой для подачи азота, опущенной ниже уровня реакционной смеси, прямым и обратным холодильниками, помещают 351,5 г (2,40 моля) адипиновой кислоты, 106,4 г (1,71 моля) перегнанного этиленгликоля и 86,9 г (1,14 моля) перегнанного 1,2-пропиленгликоля. Реакционную смесь нагревают до 140° на масляной бане при перемешивании. Через смесь медленно пропускают ток азота до тех пор, пока не прекратится отгонка воды. Эта операция может потребовать 10—15 час. Затем температуру поднимают до 200° и давление постепенно понижают до 20 мм с помощью водоструйного насоса. Реакционную смесь перемешивают и барботирование азота продолжается, при этом отгоняется часть избыточного гликоля. Молекулярный вес полиэфира зависит от продолжительности нагревания в вакууме. После 23 час (всего нагревания) смесь охлаждают под азотом и получают белый воскообразный твердый продукт. Если удалено недостаточное количество гликоля, в результате может образоваться вязкий сироп, и полученный полиэфир обладает очень низким молекулярным весом.

Пробы полиэфира анализируют на содержание концевых карбоксильных и гидроксильных групп следующим образом [46, 58]. Около 2 г полиэфира взвешивают с точностью до миллиграмма в круглодонной колбе емкостью 100 мл. Для растворения образца пипеткой добавляют 25 мл смеси, составленной из 12,0 мл уксусного ангидрида и 500 мл сухого пиридина. Раствор кипятят в течение 1 часа. Затем холодильник промывают через верхушку 5 мл воды и нагревание продолжают еще 5 мин. Прекращают нагревание, трубку и конец холодильника промывают 25 мл метанола. После охлаждения смеси до комнатной температуры ее титруют ~0,5 н. стандартным раствором едкого кали (индикатор фенолфталеин). Найденная величина обозначается как A (выражена в мг КОН на 1 г полимера). Величина A не должна быть меньше 65% величины B (см. далее). Нарушение этого условия свидетельствует о том, что было взято недостаточное количество уксусного ангидрида для исчерпывающего ацетилирования.

Проводят слепой опыт, смешивая для этого указанную ацитилирующую смесь (уксусный ангидрид — пиридин) в тех же самых объемах с водой и оставляя ее стоять на 15 мин. Метанол добавляют в тех же количествах, как и в предыдущем случае. Эту величину в мг КОН на 1 г полимера обозначают через B .

Повторное титрование проводят на образце полимера приблизительно того же веса, растворенного в 25 мл пиридина, 0,5 н. раствором КОН по фенолфталеину. При этом расход щелочи в мг КОН на 1 г полимера обозначают через C (кислотное число полимера). Гидроксильное число получают из суммы величин C и B минус величина A ($C + B - A$); все величины выражены в мг КОН на 1 г продукта.

[Метод определения гидроксильных групп основан на количественном ацетилировании гидроксильных групп с последующим титрованием уксусной кислоты, образующейся за счет гидролиза непрореагировавшего уксусного ангидрида и всех карбоксильных групп

этого полимера. Последние определяются отдельно, как описано. Определению гидроксильных групп мешают другие соединения с активными атомами водорода, например амины.

Сумма кислотного и гидроксильного чисел позволяет подсчитать средний молекулярный вес полиэфира:

$$\frac{\text{Кислотное число} + \text{Гидроксильное число}}{2 \times 56 \times 1 \times 1000} = \text{моли полимера/1 г}$$

$$M = \frac{1}{\text{моли полимера/1 г}}$$

Поскольку каждая макромолекула имеет два конца, общая сумма гидроксильных и карбоксильных концевых групп эквивалентна удвоенному числу молекул полимера.

В полиэфире, полученном, как описано выше, гидроксильное число должно быть около 58—59, карбоксильное число — около 3—4.]

Б. Удлинение цепи полиэфира диизоцианатом

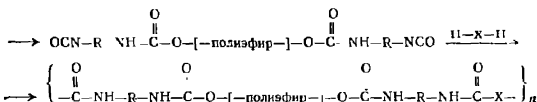
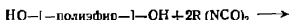
В колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой и трубкой для подачи азота, достигающей дна колбы, загружают около 200 г полиэфира, приготовленного по описанной выше методике. Полимер должен иметь молекулярный вес около 2000—3000 и отношение гидроксильных групп к карбоксильным не менее 12.

Полиэфир можно промыть небольшим количеством метилхлорида. Полимер нагревают на масляной бане при перемешивании и пропускают медленно азот над поверхностью жидкого полиэфира. Затем добавляют твердый метилен-бис(4-фенилизоцианат) (см. синтез 43) в количестве 96% теоретич. (рассчитывается по числу молей взятого полиэфира). Смесь энергично перемешивают в течение 40 мин при 120°. После охлаждения под азотом выделяется белый (иногда слегка окрашенный) твердый полимер. Логарифмическая приведенная вязкость около 1,0—1,5 (0,5%-ный раствор в диметилформамиде при 30°). Пленки, полученные из диметилформамида, эластичны.

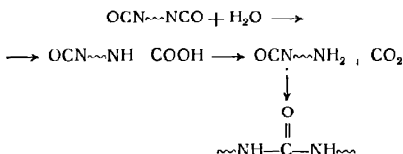
Отверждаемые полиэфир-уретаны можно приготовить тщательным смешением полиэфира с дополнительным количеством диизоцианата, например в смесителе для каучука. Если взятый полиэфир имеет молекулярный вес около 2000 и для реакции удлинения цепи использовано около 96% теоретического количества диизоцианата, то 100 г конечного продукта следует смешать с 5,5 г диизоцианата, расплавить или отпрессовать в нужной форме и провести отверждение при 150° в течение 70 мин. Образуется прочный пригодный для многих целей эластомер.

В качестве другого варианта удлинения цепи можно использовать низкомолекулярный полимер с диизоциа-

натыми группами на каждом конце молекулы [15, 64]. Для стадии наращивания цепи в этом случае используют другую бифункциональную молекулу. Общую схему реакции можно представить следующим образом:



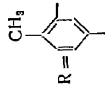
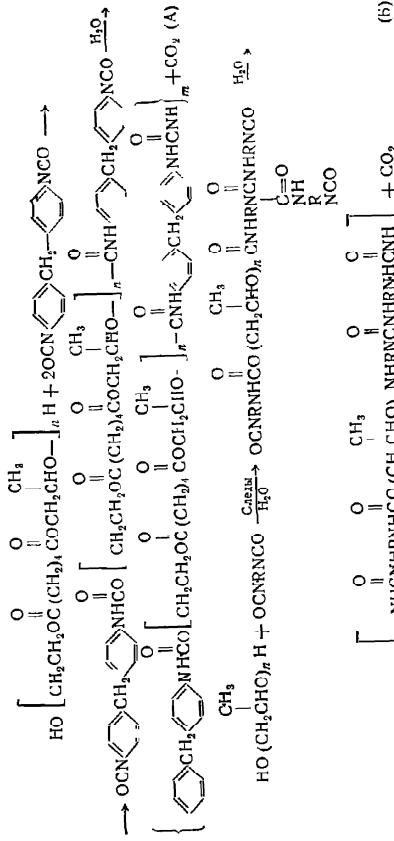
$\text{H} - \text{X} - \text{H}$ — бифункциональное соединение с активными атомами водорода (гликоль, диамин или вода). В случае применения воды выделяется двуокись углерода, и, как показано ниже, мочевина является связующим мостиком в конечном продукте реакции:



77. Удлинение цепи поли(этилен-пропилен)адипината с диизоцианатными концевыми группами при помощи воды [15]

Образец поли(этилен-пропилен)адипината, полученный, как указано выше, анализируют на содержание концевых гидроксильных групп. Приводимые ниже указания относятся к смешанному полиэфиру имеющему средний молекулярный вес порядка 2000—3000 и гидроксильное число 55—60 (см. синтез № 76).

200 г смешанного полиэфира вносят в 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с осушительной трубкой и трубкой для подачи азота. В колбу, промытую азотом, добавляют метилен-бис(4-фенилизоцианат), взятый в двойном количестве против рассчитанного на чисто используемых молей полиэфира. Смесь энергично перемешивают при 80 под азотом



в течение 3 час. Затем ее охлаждают до комнатной температуры и добавляют 500 мл сухого диметилформамида. Смесь персводят в раствор, как можно быстрее перемешивая ее при комнатной температуре. Добавляют еще 100 мл диметилформамида, содержащего половину того количества воды, которое необходимо для омыления всего взятого в реакцию диизоцианата. Общее стехиометрическое отношение: 1 моль полиэфира + 2 моля диизоцианата + 1 моль воды. Образующийся в результате вязкий раствор выливают и сушат в вакуум-сушильной печи при 50°. Получаются эластичные пленки (иногда несколько липкие). После нагревания пленка становится нерастворимой.

Низкомолекулярные полипропиленоксиды с концевыми гидроксильными группами можно использовать для приготовления пенопластов посредством реакций, родственных реакциям двух предыдущих примеров. Полимерный гликоль заставляют реагировать с избытком диизоцианата, а затем обрабатывают водой. Вспенивающим агентом является двуокись углерода, выделяющаяся при взаимодействии воды со свободными изоцианатными группами [39]. Реакции полимеризации этого вида используются для получения некоторых из широко применяемых уретановых поропластов.

78. Приготовление эластичных полиуретановых поропластов из полипропиленоксида с концевыми гидроксильными группами и 2,4-толуиленидиизоцианата [10А]

В этом примере рекомендуемые количества компонентов соответствуют использованию полипропиленоксида с молекулярным весом 2000, гидроксильным числом 56,1 (см. синтез № 76 — определение гидроксильного числа) и эквивалентным весом 1000. Если берется полипропиленоксид с другими гидроксильным числом и молекулярным весом, необходимо сделать соответствующие поправки при расчете реагентов.

Котелок для смолы на 500 мл, снабженный мешалкой, обратным холодильником с осушительной трубкой, термометром и газоподводящей трубкой, промывают азотом и в него загружают 200 г полипропиленоксида. Если необходимо, добавляют воду, чтобы довести общее содержание воды до 0,8 г. Если начальное содержание воды неизвестно и проведение анализа на воду связано с трудностями, полипропиленоксид можно высушить нагреванием до 160° под азотом при остаточном давлении не выше ~1 мм в течение 3—4 час. К высушенному продукту добавляют 0,8 г воды. Смесь макродиол — вода перемешивают и нагревают при 30—35° в течение 30 мин. Все последующие операции также необходимо проводить под азотом.

При непрерывном перемешивании, но уже без обогрева тобавляют 29,4 г 2,4-толуиленидиизоцианата. Это количество должно соответствовать отношению NCO/OH , равному 1,25, и отношению $\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}$, равному 1,00. Реакция слегка экзотермична. Спустя 30 мин температуру повышают со скоростью приблизительно $2^\circ/\text{мин}$ до $120 \pm 3^\circ$ и поддерживают ее на этом уровне в течение 90 мин. Затем смесь охлаждают до 80° . Если молекулярный вес и гидроксильное число используемого макродиола отличны от указанного, расчет необходимого количества диизоцианата проводится следующим образом:

А. Вес диизоцианата для реакции с группами $\text{OH} =$

$$= \frac{\text{Вес диола}}{\text{Эквив. вес диола}} \times \text{Эквив. вес диизоцианата} \times 1,25$$

Б. Вес диизоцианата для реакции с присутствующей водой =

$$= \frac{\text{Вес воды}}{\text{Эквив. вес воды}} \times \text{Эквив. вес диизоцианата}$$

Сумма величин А и Б является необходимым количеством диизоцианата. Для макродиола, взятого в предыдущем примере, это значение равно 29,4 г. (Эквив. вес диизоцианата 87, воды — 9.)

После подъема температуры до 120° следует добавить еще определенное количество 2,4-толуиленидиизоцианата, чтобы довести общее содержание изоцианата до необходимого количества 9,5%. Для этого содержание изоцианата в первом реакционном продукте определяют следующим образом. Взвешивают около 0,5 г полимера из котелка с точностью до миллиграмма и переносят в сухую колбу Эрленмейера емкостью 250 мл. Добавляют 25 мл сухого толуола и перемешивают магнитной мешалкой в течение 5 мин до полного растворения полимера. Приливают 25 мл 0,1 н. раствора бутиламина в толуоле (приготовленного в качестве основного стандарта из перегнанного бутиламина и сухого толуола) и продолжают перемешивание еще 15 мин. Добавляют 100 мл изопропилового спирта и 4—6 капель бромфенолового синего в качестве индикатора. Титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до появления желто-зеленой окраски. Проводят слепой опыт титрования без пробы.

$$\text{NCO}(\%) = \frac{[\text{мл HI} (\text{слепого опыта}) - \text{мл HI} (\text{опыта с образцом})] \text{N HI} \times 4,202}{\text{Вес образца}}$$

В данном образце содержание изоцианатных групп на настоящей стадии должно быть около 1,5—1,8%. Количество диизоцианата, которое необходимо внести, чтобы общее содержание изоцианата достигло 9,5%, составляет 45 г; это количество получается из выражения:

$$\text{Вес добавляемого диизоцианата} = [(x - y)/(48,3 - z)] (\text{Вес полимера}),$$

где $z\%$ — требуемое количество NCO (%) (в данном случае 9,5), y — количество NCO (%) в полимере, определяемое, как описано выше.

Вес полимера в конце первой стадии этого опыта составляет около 229,4 г.

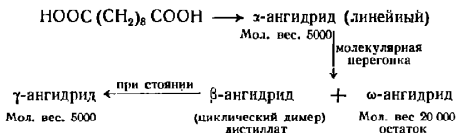
Рассчитанное таким образом количество диизоцианата добавляют в реакционную смесь при 80°. Перемешивание продолжают еще 30 мин, снижая температуру до 40°. Продукт данной стадии, обычно называемый форполимером, готов для последующей стадии вспенивания. Форполимер можно без риска хранить под азотом при комнатной температуре в течение 6 мес и более.

Вспенивание проводят в большом химическом стакане или другом подходящем сосуде. Предварительно берут небольшое количество полимера, чтобы определить объем сосуда, необходимый для вмещения вспененного продукта. Смесь для вспенивания готовят при комнатной температуре под азотом. Она имеет следующий состав: 100 ч форполимера, содержащего 9,5% NCO, 0,5 ч. силиконового масла ($\eta = 50$ сантистокс), 1,0 ч. N-метилморфолина, 0,3 ч. триэтилалана.

К этой смеси добавляют 2,25 ч. воды (110% теоретич.). Образующийся в результате поровласт имеет плотность 0,04 кг/л.

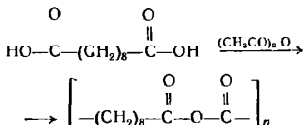
Полиангидриды образуются при выделении воды из дикарбоновых кислот, если последние имеют структуры, благоприятствующие образованию линейных, а не циклических молекул ангидрида. Поведение дикарбоновых кислот по отношению к ангидридизации было изучено Карозерсом [4]. Малоновая кислота дает только полимерный ангидрид, в то время как глутаровая и янтарная кислоты образуют только циклические ангидриды. Адипиновая кислота образует как циклический, так и линейный ангидриды, но высшие дикарбоновые кислоты дают только линейные продукты. Карозерс исследовал большое число дикарбоновых кислот и нашел, что из себациновой кислоты линейный полиангидрид вначале получается с молекулярным весом около 5000. Когда этот полиангидрид (названный α -ангидридом) был подвергнут молекулярной перегонке, отгонялся циклический димер (β -ангидрид) и оставался значительно более высокомолекулярный (молекулярный вес приблизительно 20 000) ω -ангидрид. β -Ангидрид превращался в γ -ангидрид при стоянии или при повторном плавлении. Последний практически был идентичен α -ангидриду. Было высказано предположение, что γ -ангид-

рид содержит большие циклические структуры, в то время как α -форма линейна.



Полимеры из ω -ангидрида способны к прядению из расплава с образованием прочных блестящих кристаллических волокон. Однако алифатические полиангидриды настолько гидролитически нестабильны, что сам полимер и волокна быстро распадаются при стоянии.

79. Синтез полисебацяннгидрида [4]

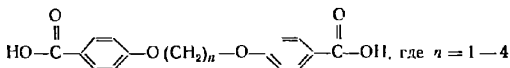


Раствор 20 г себаценовой кислоты в 100 мл уксусного ангидрида кипятят в колбе в течение 6 час с обратным холодильником, защищенным осушительной трубкой. Растворитель удаляют нагреванием на паровой бане в вакууме водоструйного насоса. Сырой ангидрид растворяют в 200 мл горячего сухого бензола и фильтруют через складчатый фильтр. Чтобы высадить полимер (α -ангидрид), добавляют сухой петролейный эфир, который хранится над пятиокисью фосфора в вакуум-эксикаторе. Продукт плавится при 75–80° С, образуя вязкую жидкость.

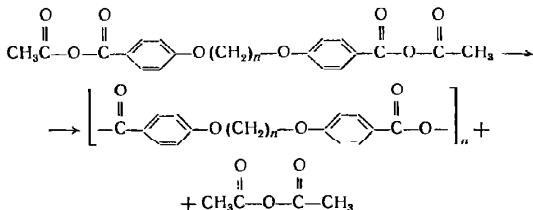
Приготовленный, как указано выше, полиангидрид (α -полнангидрид) помещают в аппарат для сублимации с плоским или слегка выпуклым дном, чтобы иметь тонкий слой твердого вещества. Охлаждаемые водой конденсирующая шаровая поверхность или палец сублиматора должны быть расположены точно на высоте 2–3 см над дном нагреваемой части аппарата. Давление понижают по крайней мере до 0,01 мм при помощи ртутного диффузионного и масляного насосов. Сублиматор, который выполняет функцию молекулярного куба, нагревают при помощи бани со сплавом Вуда. Кристаллический дистиллат собирается на конденсаторе. Количество собираемого конденсата за определенное время зависит от величины поверхности нагреваемого ангидрида и давления. После того как

перегоняется приблизительно восьмая часть исходного ангидрида, сублимацию останавливают. Твердый продукт, собирающийся на конденсаторе, представляет собой циклический димерный ангидрид себациновой кислоты (β -ангидрид); его т. пл. 68° . После охлаждения и повторного плавления он плавится при температуре около 82° , образуя очень вязкую жидкость. Это изменение представляет полимеризацию циклического имера в циклический полиангидрид (γ -полиангидрид). Остаток после дистилляции (ω -ангидрид с большим молекулярным весом) плавится около 83° , расплав исключительно вязок. Из расплава, нагретого до 130° , можно вытянуть прочные волокна, способные к холодной вытяжке. Волокна быстро распадаются при нормальной комнатной влажности. Измерения вязкости растворов полимера ненадежны из-за следов влаги, содержащейся в углеводородах.

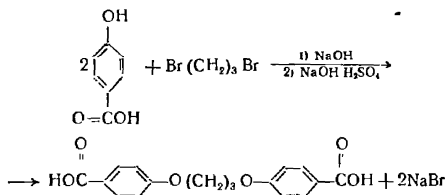
Серия полиангидридов из ароматических дикарбоновых кислот типа



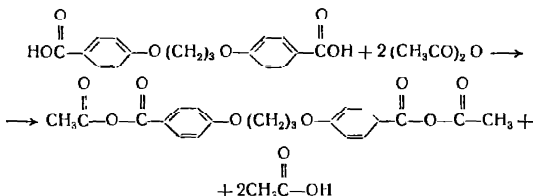
была получена Кониксом [23]. Эти полимеры значительно более стабильны, чем алифатические аналоги. Синтез рекомендуется проводить через смешанные ангидриды этих дикарбоновых кислот с уксусной кислотой, нагреванием этих промежуточных продуктов в вакууме с отгонкой уксусного ангидрида:



Продукты кристаллически, плавятся при высокой температуре и достаточно термостойки, так что из них можно получить волокна прядением из расплава. Полиангидриды из сходных по структуре дикарбоновых кислот получил Нога [95А], применяя по существу те же реакции, что и описанные выше.

80. Синтез 1,3-бис(*n*-карбоксифенокси)пропана

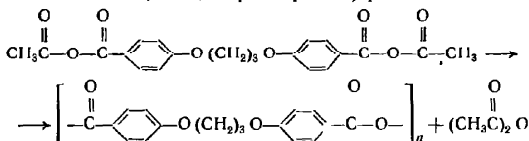
В 1-литровую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, заливают раствор 80 г (2,0 моля) едкого натра в 400 мл воды и добавляют 138 г (1,0 моль) *n*-оксибензойной кислоты. С помощью воронки туда же добавляют 102 г (0,5 моля) 1,3-дибромпропана в течение более 1 часа при перемешивании и кипячении содержимого колбы. После этого реакционную смесь кипятят 3,5 часа. Затем добавляют 20 г твердого едкого натра (0,5 моля) и реакционную смесь кипятят еще 2 часа. Нагревание прерывают, смесь оставляют стоять на ночь. Мелкий порошкообразный осадок двуназиевой соли кислоты отфильтровывают и промывают 200 мл метанола. Влажный осадок растворяют в 1 л дистиллированной воды и подкисляют 6 н. раствором серной кислоты. Двухосновную кислоту отделяют фильтрованием и высушивают в вакуум-сушильной печи при 80°. Выход 79 г (50%). Коэффициент нейтрализации 157, рассчитанный — 158. Дибромпропан можно заменить дихлорпропаном, применяя ту же процедуру, но при большей продолжительности реакции (6 час). Выход тот же.

81. Синтез смешанного ангидрида
1,3-бис(*n*-карбоксифенокси)пропана
и уксусной кислоты

60 г 1,3-бис(*n*-карбоксифенокси)пропана кипятят с 60 мл уксусного ангидрида, пропуская в это время медленный ток азота. Спустя 30 мин почти вся двухосновная кислота переходит в раствор. Смесь

фильтруют в горячем состоянии. Фильтрат, слегка окрашенный в желтый цвет, концентрируют до объема около 60 мл, отгоняя уксусный ангидрид (загрязненный уксусной кислотой) в вакууме при 65°. Сконцентрированную реакцию смесь оставляют на ночь в холодильнике. Образовавшиеся белые игольчатые кристаллы отделяют фильтрованием и промывают сухим эфиром. Выход 66 г (87%), т. пл. 102—103°.

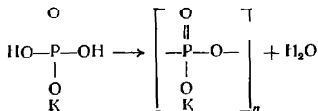
82. Синтез полиангидрида 1,3-бис(*n*-карбоксифенокси)пропана



В конденсационную пробирку с боковым отводом, соединенным с приемником, вносят 20 г смешанного ангидрида 1,3-бис(*n*-карбоксифенокси)пропана и уксусной кислоты. Вставляют капилляр, достигающий дна пробирки, и нагревают до 280° при помощи паровой бани из диметилфталата. Пропускают азот через смесь и отгоняют уксусный ангидрид. Спустя 30 мин при 280° применяют вакуум не выше 1 мм, пропуская при этом через расплав ток азота. Вязкость реакционной массы непрерывно возрастает. Периодически вакуум снимают и через вязкий расплав пропускают сильную струю азота для дополнительного перемешивания. Спустя 30 мин поликонденсация заканчивается.

Во время охлаждения прилипание полимера к стенкам пробирки и усадка его во время кристаллизации может вызвать растрескивание пробирки. Полимер получают в форме желтоватого плотного твердого блока, который может быть подвергнут дальнейшей кристаллизации отжигом в печи в течение 30 мин при 130°. Температура плавления кристаллов около 267°. Из расплава можно получить желтоватые блестящие волокна, способные к холодной вытяжке.

При нагревании монокальевой соли ортофосфорной кислоты до высокой температуры выделяется вода и образуется по существу линейный полимер, представляющий собой полиангидрид фосфорной кислоты [61]:



Структурной единицей этого полимера является метофосфат калия KPO_3 .

Были получены полимеры с молекулярным весом 100 000 и более. Однако полимер очень легко гидролизуется водой, особенно в кислой среде. Чтобы получить

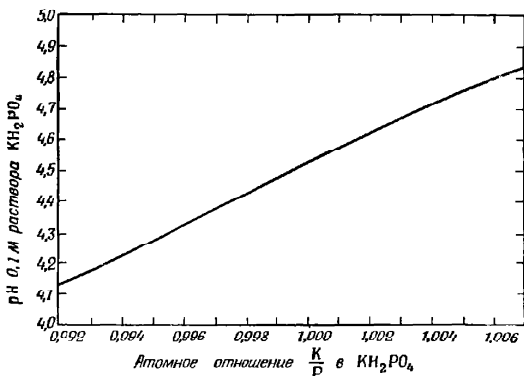


Рис. 45. График для определения атомного отношения К/Р в полифосфатах.

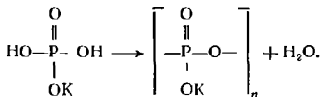
линейный полимер, необходимо иметь в исходном продукте отношение числа атомов калия и фосфора 1,0 или немного больше ($K/P \sim 1,0$). При $K/P = 0,98$ образуется полностью нерастворимый сшитый полимер. При отношении K/P , равном $0,9996 \pm 0,0002$, получается заметное количество сшитого полимера.

В этих случаях сшивание обусловлено небольшими количествами присутствующей трифункциональной ортофосфорной кислоты.

Отношение атомов К Р определяется измерением pH 0,1 М раствора моноортофосфата калия в свободной от двуокиси углерода воде. Из рис. 45, на котором представлена зависимость K/P от pH, атомное отношение

можно получить непосредственно. На практике большинство образцов KH_2PO_4 имеют отношение К/Р, немного меньше единицы, в этих случаях отношение повышают до единицы добавлением едкого кали. Чтобы понизить отношение К/Р (если оно значительно выше единицы), добавляют фосфорную кислоту. В следующем примере даны указания об изменении отношения К/Р от 0,9996 до 1,001 для образца KH_2PO_4 .

83. Синтез поликалийметафосфата [61]



К 188 г монокалиевой соли ортофосфорной кислоты (К/Р = 0,9996) в химическом стакане из нержавеющей стали добавляют такое количество 95%-ного спирта, чтобы только покрыть кристаллы. Затем медленно добавляют при постоянном перемешивании 0,18 г едкого кали, растворенного в смеси 1 л воды с 10 мл спирта.

Спирт испаряют, нагревая смесь при помощи паровой бани при постоянном перемешивании. Платиновый тигель диаметром 7,5 см, содержащий 100 г обработанного монокалийортофосфата (К/Р = 1,001), помещают в печь при 850° , через 30 мин расплавленный материал охлаждают до 800° (немного ниже температуры плавления) и затем постепенно понижают температуру в течение более 4 час до 775° , выдерживая образец при этой температуре в течение 40 мин. Образец извлекают из печи и охлаждают, погружая нижнюю часть тигля в воду. Полимер получается в виде прозрачного кристаллического продукта. Практически он нерастворим в воде (< 0,004%), но легко растворяется в водных растворах натриевых солей, таких, как хлористый натрий.

После измельчения на лабораторной мельнице до порошкообразного состояния полимер растворяют в воде для определения вязкости следующим образом. 1%-ную взвесь полимера в кипящей воде помещают в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и электродами для измерения pH. Приливая 0,1 н. раствор едкого натра при энергичном перемешивании pH доводят до величины 8,0. Затем добавляют свежемолотую натриевую соль ионообменной смолы «нэлсайт HCR» в количестве 6 г смолы на 1 г полимера. Полимер начинает немедленно набухать. pH раствора слегка понижается, его поддерживают в интервале 7,5—8,5 добавлением щелочи. Для раздробления имеющихся кусков применяют энергичное перемешивание при $25-30^\circ$ в течение 40 мин. Образующийся в результате раствор с pH 8,0—8,5 фильтруют под небольшим вакуумом через стеклянную вату для удаления ионообменной смолы. Фильтрат представляет собой 1%-ный раствор поли-(калийнатрий)-метафосфата

в воде. Удельную вязкость раствора определяют при 25° (см. гл. 2), используя воду в качестве растворителя. Определение должно быть проведено не позже чем через 2 часа после приготовления раствора, так как имеет место значительный распад; молекулярные веса, найденные методом концевых групп, сопоставимы со значениями полученными измерением удельной вязкости 1%-ного раствора смешанной калиево-натриевой соли полимера. Установлено следующее эмпирическое соотношение:

$$y = 0,61x + 2,12,$$

где $y = \lg$ степени полимеризации и $x = \lg$ удельной вязкости.

По вышеприведенной методике можно получить значение удельной вязкости от 30 до 100. Можно отлить пленки из свежеприготовленных растворов смешанной натрий-калиевой соли при 11%-ной концентрации твердых веществ и pH 7,5–8,0, высушивая их в воздухе. Однако высохшие пленки настолько хрупки, что их невозможно снять со стеклянной подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, Издательский дом, Москва, 1958.
2. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
3. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, Издательский дом, Москва, 1957.
4. Mark H., Whitby S. B., ed., Collected Papers of Wallace Hume Carothers, Interscience Publishers, New York, 1940.
5. Aelion R., Ann. chim., 3, 5 (1948).
6. Broker W., Oesper R. E., Cook W. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 2609 (1952).
7. Alexander P., Whewell C. S., Some Aspects of Textile Research in Germany, H. M. Stationery Office, London, 1947. BIOS Report No. 1472.
8. Allen S. J., Drewitt J. G. N., Англ. пат. 610304, October 14, 1948.
9. Allen S. J., Drewitt J. G. N., пат. США 2558031, June 26, 1951.
10. Allen S. J., Drewitt J. G. N., пат. США 2483514 October 4, 1949.
- 10A Barringer C. M., HR-26, Elastomer Chemicals Dept. Bulletin, April 1958, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.
11. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polym. Sci., 21, 223 (1956).
12. Beste L. F., Houtz R. C., J. Polym. Sci., 8, 395 (1952).

13. Bjorksten Research Laboratories, Inc., Polyesters and Their Applications, Reinhold, New York, 1956.
14. Bock L. H., Anderson J. K., J. Polym. Sci., 28, 121 (1958).
15. Brenschede W., пат. США 2755266, July 17, 1956.
16. Brinker K. C., Robinson I. M., пат. ФРГ 1038280, September 4, 1958; Канад. пат. 575411, May 5, 1959; пат. США 2895948, July 21, 1959.
17. Bruson H. A., Riener T. W., J. Am. Chem. Soc., 65, 23 (1943).
18. Buckley G. D., Ray N. H., пат. США 2550767, May 1, 1951.
19. Cairns T. L., Gosler H. D., Larchar A. W., Schneider A. K., Schreiber R. S. J. Am. Chem. Soc., 71, 651 (1949).
20. Campbell T. W., Foldi V. S., Farago J., J. Appl. Polym. Sci., 2, 155 (1959).
- 20A. Campbell T. W., Foldi V. S., Parrish R. G., J. Appl. Polym. Sci., 2, 81 (1959).
21. Chattaway F. D., J. Chem. Soc., 1931, 2495.
22. Coffman D. D., Berchet G. J., Peterson W. R., Spagnagel E. W., J. Polym. Sci., 2, 306 (1947).
23. Conix A., J. Polym. Sci., 29, 343 (1958).
24. Cramer F. B., Beaman R. G., J. Polym. Sci., 21, 237 (1956).
25. Curtius T., Ciemm H., J. prakt. Chem., (2) 62, 202 (1900).
26. Eareckson W. M., J. Polym. Sci., 40, 399 (1959); см. также Conix A., Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
27. Edwards W. M., Robinson I. M., пат. США 2710835, June 14, 1955.
28. Farago J., частное сообщение.
29. Fettes E. M., Jorczak J. S., Schildknecht C. E., ed., Polymer Processes, Interscience Publishers, New York, 1956.
30. Fieser L. F., Experiments in Organic Chemistry, 3rd ed., Heath, New York, 1957, p. 285.
31. Fisher J. W., Chem. and Ind., 71, 244 (1952).
32. Flory P. J., Leutner F. S., пат. США 2623034, December 23, 1952.
33. Flory P. J., Leutner F. S., пат. США 2589688, March 18, 1952.
34. Frosch C. J., пат. США 2421024, May 27, 1947.
- 34A Gilkey R., Caldwell J. R., J. Appl. Polymer Sci., 2, 198 (1959).

35. Haas H. C., Cohen S. G., Oglesby A. C., Karlin E. R., J. Polym. Sci., 15, 427 (1955).
36. Haggis G. A., Owen L. N., J. Chem. Soc., 1953, 404.
37. Hanford W. E., Salzburg P. L., пат. США 2313871, March 16, 1943.
38. Higgins N. A., пат. США 2676945, April 27, 1954.
39. Hill F. B., пат. США 2929800, March 22, 1960.
40. Katz M., J. Polym. Sci., 40, 237 (1959).
41. Katz M., пат. США 2886438, May 26, 1959.
- 41A. Kibler C. J., Bell A., Smith J. G., пат. США 2901466, August 25, 1959.
42. Lazier W. A., Arnold H. R., Organic Synthesis, coll. vol II, Blatt A. H., ed., Wiley New York, p. 144
- 42A. Lyman D. J., Jung S. L., J. Polym. Sci., 40, 407 (1959).
- 42B. Lyman D. J., J. Polym. Sci., 1960.
43. Magat E. E., пат. США 2831834, April 22, 1958.
44. Magat E. E., Strachan D. R., пат. США 2708617, May 17, 1955.
45. Malachowski R., Wasowska J. J., Jozkiewicz S., Ber., 71, 759 (1938).
46. Mackay T. E., частное сообщение.
47. Marvel C. S., Aldrich P. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 1978 (1950).
48. Marvel C. S., Johnson J. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 1674 (1950).
49. Marvel C. S., Kotch A., J. Am. Chem. Soc., 73, 481 (1951).
50. Mastin T. G., Seeger N. V., пат. США 2625535, January 13, 1953.
51. Matlack A. S., пат. США 2672480, March 16, 1954.
52. Moncrieff R. C., пат. США 2512667, June 27, 1950.
- 52A. Morgan P. W., Soc. Plastics Eng., J., 15, 485 (1959).
53. Morgan P. W., Kwolek S. L., J. Chem. Ed., 36, 182 (1959).
54. Mozingo R., Organic Synthesis, vol. 21, Wiley, New York, 1941, p. 15.
55. Naegli C., Tyabji A., Helv. Chim. Acta, 17, 931 (1934); 18, 142 (1935).
56. Noether H. D., Text. Res. J., 28, 533 (1958)
57. Noether H. D., пат. США 2534366, December 19, 1950.
58. Ogg C. L., Porter W. L., Willits C. O., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 394 (1945)
59. Patrick J. C., пат. США 1890191, December 6, 1933.

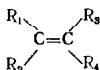
60. Patrick J. C., пат. США 1950744, March 13, 1934.
61. Pfanstiel R., Her R. K., J. Am. Chem. Soc., 74, 6059 (1952).
62. Rabjohn N., J. Am. Chem. Soc., 70, 1181 (1948).
63. Schaefgen J. R., Koontz F. H., Tietz R. F., J. Polym. Sci., 40, 377 (1959).
64. Schmidt F. W., пат. США 262166, December 9, 1952.
65. Schnell H., Ind Eng. Chem., 51, 157 (1959).
66. Schnell H., Fritz G., пат. ФРГ 1031512, June 4, 1958.
68. Schnell H., Angew. Chem., 68, 633 (1956).
69. Schnell H., Bottenburch L., пат. ФРГ 1046311, December 11, 1958.
70. Shashoua V. E., Eareckson W. M., J. Polym. Sci., 40, 343 (1959).
71. Shivers J. C., Канад. пат. 563070, September 9, 1958.
72. Siggia S., Quantitative Organic Analyses via Functional Groups, Wiley, New York, 1954, p. 21.
73. Signaigo F. K., пат. США 2166183, July 18, 1939.
74. Somers J. A., Man-Made Textiles, 32, No. 381, 60 (1956).
75. Sorenson W. R., J. Org. Chem., 24, 978 (1959).
76. Speck S. B., J. Am. Chem. Soc., 74, 2876 (1952).
77. Stamatoff G. S., пат. США 2704282, March 15, 1955.
78. Sundel S. A., Murphey W. A., Speck S. B., J. Polym. Sci., 40, 389 (1959).
79. Sveda M., пат. США 2562000, July 24, 1951.
80. Sweeney W., частное сообщение.
81. Toy A. D. F., пат. США 2435252, February 3, 1948.
82. Toy A. D. F., пат. США 2572076, October 23, 1951.
83. Toy A. D. F., J. Am. Chem. Soc., 70, 186 (1948).
84. Van der Kerk G. J. M., Overmars H. G. J., Van der Want G. M., Rec. trav. chim., 74, 1301 (1955).
85. Walsgrove E. R., Reeder F., Брит. пат. 636429, April 26, 1950.
86. Winfield J. R., Nature, 158, 930 (1946).
87. Winfield J. R., Dickson J. T., Брит. пат. 578079, June 14, 1946.
88. Wiley P. F., J. Am. Chem. Soc., 68, 1867 (1946).
89. Wittbecker E. L., пат. США 2731446, January 17, 1956.
90. Wittbecker E. L., пат. США 2816879, December 17, 1957.
91. Wittbecker E. L., Houtz R. C., Watkins W. W., J. Am. Chem. Soc., 69, 579 (1947).

-
92. Wittbecker E. L., Watkins W. W., Houtz R. C., Ind. Eng. Chem., 40, 875 (1948).
93. Wittbecker E. L., Katz M., J. Polym. Sci., 40, 367 (1959).
94. Wittbecker E. L., Morgan P. W., J. Polym. Sci., 40, 289 (1960).
- 94A Woods G. F., Saunders H., J. Am. Chem. Soc., 68, 2111 (1946).
95. Yamaguchi K., Takayanagi M., Kuriyama S., J. Chem. Soc. (Japan), Ind. Chem. Sec., 58, 358 (1955); C. A., 49, 14373g (1955).
96. Бельг. пат. 546376, 546377, March 23, 1956.
97. Брит. пат. 591027, August 5, 1947.
98. Брит. пат. 737939, October 5, 1955.
99. Брит. пат. 543297, February 18, 1942.
100. Брит. пат. 535139, March 31, 1941.
101. Брит. пат. 530267, December 9, 1940.
102. Брит. пат. 528437, October 29, 1940.
103. Франц. пат. 1150755, June 19, 1958, Японск. пат. заявка 2595, 1959.
104. Schröter R., in «Newer Methods of Preparative Organic Chemistry», Interscience Publishers, New York, 1948, p. 76.

ПОЛИМЕРЫ ИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Олефиновый мономер представляет собой соединение общей формулы

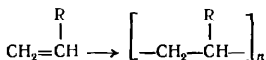


где R — водород или некоторые другие группы. Если иметь в виду определение полимера, данное в гл. I, то очевидно, что существует лишь несколько тетразамещенных этиленов, способных образовывать полимеры. Наиболее важные из них — тетрафторэтилен и хлортрифторэтилен. При использовании известных приемов полимеризации группы большего объема, чем фтор, ингибируют рост цепи полимера. Способных к полимеризации мономеров, у которых $R_1 = R_2 = H$, а R_3 и R_4 — другие группы, очень немного; еще меньше таких групп, где $R_1 = R_3 = H$, а R_2 и R_4 — другие группы.

Наиболее многочисленной группой винильных соединений, способных к полимеризации, является группа, в которую входят соединения, имеющие $R_1 = R_2 = R_3 = H$ и только $R_4 \neq H$.

1 МЕХАНИЗМ

Полимеризацию типичного винильного мономера можно представить следующим образом:

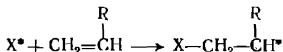


Механизм винильной полимеризации значительно более сложен, чем это следует из приведенного упро-

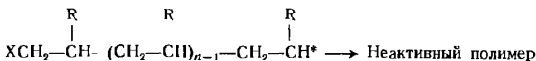
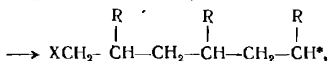
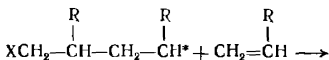
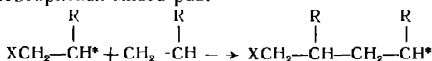
ценного уравнения. Этот вопрос подробно обсуждается в литературе, указанной в конце главы, поэтому нет необходимости здесь обсуждать его.

Винильная полимеризация является в основном трех-стадийным процессом*: 1) инициирование соответствующим инициатором, 2) рост цепи, 3) обрыв цепи.

На стадии инициирования мономер реагирует с осколком инициатора с образованием активных частиц:



т. е. происходит передача активного центра от инициатора к присоединившемуся мономеру. Далее цепь растет благодаря быстрому присоединению новых мономерных молекул к активным частицам. Эта стадия может повторяться много раз:



Обрыв цепи может происходить по различным механизмам: в результате диспропорционирования, соединения, элиминирования, реакции с примесями или передачи цепи.

Обсуждение возможных механизмов обрыва цепи можно найти в любом учебнике по полимерам, поэтому здесь мы не будем касаться этого вопроса. Интересно,

* Механизм координационной полимеризации еще не ясен: он не может быть описан этой крайне упрощенной схемой. Однако последняя удовлетворительно описывает свободно-радикальную, катионную и некоторые типы анионных систем. В некоторых анионных системах, очевидно, нет обрыва цепи.

однако, отметить одну из причин временного прекращения роста цепи — это расход мономера. В этом особом случае активированные концы (обычно анионы) остаются в активированном состоянии относительно долгое время, и полимеризация может быть продолжена прибавлением мономера. Полимеры такого типа известны как «живущие полимеры», они подробно исследованы Шварцем [41, 177, 178].

2. ИНИЦИИРОВАНИЕ

Винильные мономеры способны полимеризоваться в присутствии инициаторов четырех типов: 1) свободно-радикальных, 2) катионных, 3) анионных, 4) координационных (комплексных). Координационные катализаторы, несомненно, сочетают в себе свойства одного (или нескольких) из первых трех типов, но механизм их действия еще не ясен. По этой причине они будут рассматриваться отдельно. Природа активированного центра зависит от природы инициатора. Так, в полимерной цепи, иницированной свободным радикалом, растущая цепь обрывается свободным радикалом, тогда как в присутствии катионных или анионных катализаторов активным центром является ион карбония, или карбанион. Как будет видно из соответствующих опытов, тип используемого инициатора зависит от мономера, поскольку не все мономеры полимеризуются в присутствии инициаторов любого типа. Обсуждение взаимосвязи между типом инициатора и структурой мономера можно найти у Флори [6], Бильмейера [3], Шильдкнехта [16] и в других источниках*. Полимеризация под действием ионизирующих излучений может идти как по радикальному, так и по ионному механизмам [196].

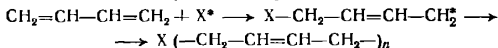
* О взаимосвязи между структурой мономера и его способностью к полимеризации и о применяемых в настоящее время инициаторах и катализаторах полимеризации см. следующие работы: 1) Коршак В. В., Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, Москва, 1953; 2) Гейлорд Н., Марк Г., Линейные и стереорегулярные полимеры, Издательство, Москва, 1962. — *Прим. ред.*

3. СОПРЯЖЕННЫЕ ДИЕНЫ

Другим видом винильной полимеризации, имеющим большое промышленное значение, является полимеризация и сополимеризация мономеров, содержащих по две винильные группы.

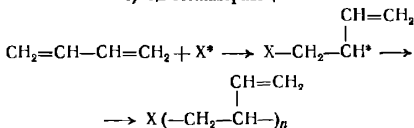
На первый взгляд кажется, что каждая винильная группа будет полимеризоваться независимо, образуя высокоразветвленный трехмерный полимер. В некоторых случаях это действительно имеет место, но при полимеризации технически важных сопряженных диенов в основном образуются линейные полимеры. Структура полимера существенно изменяется в зависимости от инициатора. Так, при полимеризации бутадиена могут образоваться следующие типы структур:

1) 1,4-Полимеризация



При этом продукт может быть *цис*-формой, *транс*-формой или их смесью.

2) 1,2-Полимеризация



У замещенных бутадиенов, таких, как изопрен (2-метилбутадиен), возможны дополнительные варианты структур. Натуральный каучук (гевей) является полимером изопрена преимущественно структуры *цис*-1,4. Недавно открыты катализаторы, которые при полимеризации изопрена позволяют получить продукт, полностью идентичный натуральному каучуку, что может быть сравнимо с лучшими классическими синтезами других натуральных продуктов [89, 174].

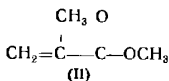
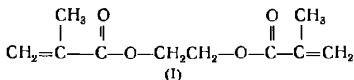
Бутадиен и его производные составляют основу большинства синтетических каучуков. Так, полимеризация 2,3-диметилбутадиена с натрием дает каучук, который

производился в Германии в период первой мировой войны [18]. В ходе второй мировой войны страны-союзники в значительной мере зависели от производства сополимеров бутадиена со стиролом (—GRS) и акрилонитрилом, которые заменяли натуральный каучук *.

Полимер 2-хлорбутадиена (неопрен) был впервые получен Карозерсом и широко используется как маслоустойчивый каучук [18, 48].

4. НЕСОПРЯЖЕННЫЕ ДИЕНЫ

Как упоминалось ранее, можно было ожидать, что дивинильные соединения будут образовывать сильно разветвленные трехмерные полимеры. Труднее это происходит с сопряженными диенами, легче — с другими несопряженными системами. Так, гликольдиметакрилат (I) полимеризуется в условиях, аналогичных полимеризации метилметакрилата (II):



Однако каждая группа реагирует независимо, и продукт полимеризации I имеет свойства сетчатого полимера, т. е. представляет собой неплавкое, нерастворимое, твердое вещество, тогда как полиметилметакрилат легко формуется и растворяется во многих органических растворителях.

Особый вид полимеризации несопряженных диенов — «циклополимеризация» — недавно описан Битлером [43].

* Авторы здесь почему-то не упоминают о широко известном факте промышленного синтеза натрийбутадиенового каучука по способу С. В. Лебедева, осуществляемого в широких масштабах в Советском Союзе, начиная с 1931 г. — *Прим. ред.*

Марвелом [118] и Джонсом [101]. Этот вид полимеризации подробнее рассматривается в гл. 6.

5 СОПОЛИМЕРЫ

Два или несколько винильных мономеров, которые полимеризуются в присутствии данного катализатора, могут быть соединены в одну полимерную цепь [1, 16]. Как правило, продукт имеет свойства, промежуточные между свойствами гомополимеров.

Из мономеров А и Б могут быть получены 4 типа сополимеров:

1) сополимеры неупорядоченной структуры



2) сополимеры чередующейся структуры



3) блок-сополимеры



4) привитые сополимеры



Получение сополимеров каждого из этих типов требует особых методов.

А. Сополимеры неупорядоченной структуры

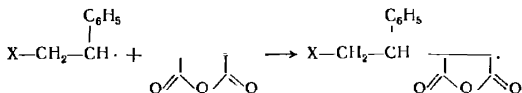
Получение сополимеров неупорядоченной структуры является наиболее простым случаем. Мономер А и Б смешивают и прибавляют катализатор. Обычно А и Б

полимеризуются с различной скоростью, и состав сополимера на начальной стадии полимеризации полностью зависит от относительной реакционной способности А и В*. Это привело к понятию относительных активностей, когда различные мономеры сравнивают со стандартным мономером, обычно со стиролом. Метод нашел широкое применение при изучении сополимеризации [1, 121].

Свойства полимеров можно сильно менять включением небольших количеств сомономера. Так, при сополимеризации небольших количеств винильных мономеров с акрилонитрилом можно получить продукты с улучшенной растворимостью, способные к химическому связыванию или фиксированию красителей и в то же время сохраняющие ценные свойства чистого полиакрилонитрила. С другой стороны, сополимеризация относительно больших количеств бутадиена с акрилонитрилом приводит к образованию полимера с характерными свойствами эластомера.

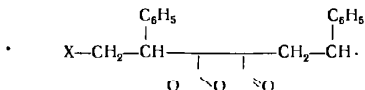
Б. Соплимеры чередующейся структуры

Соплимеры чередующейся структуры представляют особый случай и требуют того, чтобы каждый мономер был более активен по отношению к радикалу другого мономера, чем к своему радикалу. Так, радикал стирола имеет большее сродство к малеиновому ангидриду, а радикал малеинового ангидрида не присоединяется к своему мономеру:



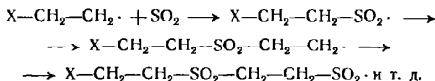
* Если полимеризация доводится до полного завершения, сополимер имеет состав, соответствующий исходному соотношению А и В, поскольку полимер, образующийся в конце реакции, богаче менее активным компонентом, а более активный компонент исчерпывается. В любой данный момент образующийся сополимер обязательно имеет состав, отличный от состава сополимера, полученного в следующий момент.

поэтому к растущей цепи присоединяется молекула сти-рола



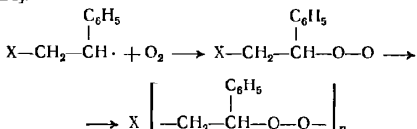
Такое чередование продолжается до обрыва реакционной цепи [1, 16, 186].

Другой, особенно интересный и необычный случай чередования имеет место при сополимеризации α -олефинов с сернистым ангидридом [71, 77, 95, 158]:



Предполагается, что комплекс олефин-SO₂ является промежуточным продуктом этой реакции [26, 57].

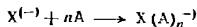
Другим необычным «сомономером», который, как показано, чередуется со стиролом, является кислород [63, 120, 124]:



В. Блок-сополимеры

Получить блок-сополимеры из винильных мономеров довольно трудно. Одним из лучших методов является получение «живущих» полимеров по Шварцу [177, 178].

Полимеризация мономера инициируется анионным инициатором X и продолжается до тех пор, пока не будет исчерпан весь мономер. Длина цепи зависит от соотношения молекул мономера и катализатора:



цепи образуются свободные радикалы, которые затем иницируют В. По активным центрам может происходить сополимеризация с А. Если, например, мономер А сополимеризуется с хлорангидридом акриловой кислоты, то полученный полимер может быть подвергнут дальнейшей поликонденсации (см. гл. 3) при низкой температуре.

Исследование привитых сополимеров представляет определенные трудности, требует много времени и включает трудоемкое фракционирование для доказательства того, что получен действительно привитый сополимер, а не смесь гомополимеров.

II. СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Число примеров, которые можно было бы включить в этот раздел, очень велико, поскольку любой из многих доступных мономеров, как правило, может полимеризоваться несколькими путями: в блоке, суспензии, эмульсии и т. д., в присутствии различных инициаторов, образующих свободные радикалы.

Здесь будут рассматриваться только те мономеры, которые легко полимеризуются с образованием полимеров с большим молекулярным весом; при этом будут описаны основные методы полимеризации. Авторы не претендуют на исчерпывающее рассмотрение всех методов для всех мономеров.

I. ОБОРУДОВАНИЕ

Как правило, свободно-радикальная полимеризация винильных мономеров проводится в довольно простых системах (см. гл. 2). Для полимеризации мономера, кипящего при температуре выше 40°, требуется лишь трехгорлая колба, снабженная эффективным холодильником, трубкой для ввода азота и механической мешалкой.

Желательно, чтобы сосуд был погружен в термостатированную баню, в которой обычно поддерживают

температуру порядка 40—50°. Полимеризацию проводят в соответствии с одной из описанных ниже методик, обычно в атмосфере азота.

При полимеризации мономеров, кипящих ниже 40°, составные компоненты загружают в сосуд, способный выдерживать давление, и затем встряхивают или поворачивают его при помощи механического устройства

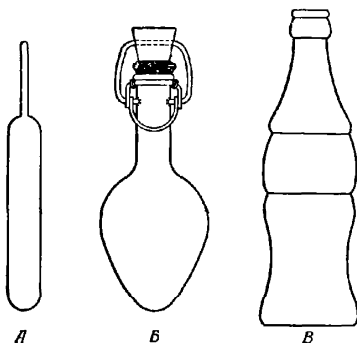


Рис. 46. Сосуды для полимеризации под давлением.

в ванне с постоянной температурой. В качестве такого сосуда может быть использована ампула, применяемая для проведения реакций под давлением (рис. 46, а).

В тех случаях, когда давление не очень велико, могут быть использованы бутылки, способные выдерживать давление (рис. 46, б) или обычные бутылки для газированной воды (рис. 46, в) с соответствующими запорными приспособлениями. Следует напомнить, что любой закрытый стеклянный сосуд такого типа представляет собой потенциальную бомбу, и с ним следует обращаться с большой осторожностью. Когда стеклянные ампулы запаивают паяльной горелкой, необходимо проследить, чтобы место спая было не тоньше стенок

ампулы. Все спай должны быть, конечно, отожджены. Более того, нельзя употреблять больше количество мономера, чем рекомендовано в приводимых методиках, поскольку некоторые реакции полимеризации могут быть экзотермичными. В случае экзотермической полимеризации внутри ампул может развиваться довольно большое давление. По этой причине все реакции в ампулах следует проводить за соответствующим защитным укрытием, и ампулы надо вскрывать осторожно, за надежной защитой.

2 МОНОМЕРЫ

Основным фактором, определяющим успех проведения реакции полимеризации, является чистота используемого мономера. Абсолютно необходимо, чтобы исходный продукт был чистым.

3 ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ

Полимеризация в блоке — самый простой путь превращения мономера в полимер. По этому методу катализатор прибавляют к неразбавленному мономеру и получают смесь подвергают полимеризации. Этот способ целесообразен вследствие его простоты, а также потому, что он позволяет непосредственно осуществлять литье, поскольку затвердевающая при полимеризации смесь мономер—катализатор имеет контуры, повторяющие форму сосуда, применяемого для полимеризации. Однако этот метод имеет некоторые недостатки. Так, например, во время полимеризации, которая является экзотермическим процессом, возможны местные перегревы с обугливанием продукта.

Во избежание некоторых трудностей, связанных с полимеризацией в блоке, ее иногда проводят в растворителе. По этому способу мономер растворяют в инертной жидкости, что значительно упрощает контроль и регулирование температуры реакции. Если растворитель выбран правильно, то раствор полимера, полученный по этому методу, сразу готов для литья или прядения. Однако многие растворители могут действовать как

переносчики цепи, понижая при этом молекулярный вес полимера. Иногда довольно трудно удалить последние следы растворителя из полученного полимера.

Другим методом, компенсирующим недостатки полимеризации в блоке, является суспензионная полимеризация. В этом случае мономер суспендируют (обычно в вакууме), а не растворяют в инертном растворителе. Для поддержания мономера в состоянии суспензии в форме капель, каждая из которых как бы представляет небольшую самостоятельную систему, в которой осуществляется блок-полимеризация, используются такие стабилизирующие агенты, как крахмал. Чтобы поддерживать жидкость в состоянии суспензии, требуется механическое перемешивание, и в конце полимеризации полимер обычно получают в виде мелких, очень легко фильтрующихся и удобных в обращении гранул. Необходимо тщательно вымыть и высушить полимер для удаления следов стабилизатора суспензии и реакционной среды (обычно воды).

Последний метод, который следует рассмотреть, — это эмульсионная полимеризация. В этой системе вновь вода используется как носитель, однако добавляется эмульгатор (синтетическое моющее вещество), и смесь воды, мономера, катализатора и эмульгатора интенсивно перемешивается. В этих условиях мономер диспергируется в водной среде с образованием очень мелких частиц почти коллоидных размеров [5]. Одним из больших преимуществ эмульсионной полимеризации является то, что она происходит в жидкой системе, где можно легко регулировать температуру реакции. Таким образом, удается быстро проводить полимеризацию и получать продукты с очень большим молекулярным весом.

4. ИНИЦИАТОРЫ

Известны различные методы инициирования полимеризации винильных мономеров в зависимости от способа генерирования свободных радикалов. Наиболее простой метод — термическая полимеризация, когда свободные радикалы образуются при простом нагревании. Одним из немногих мономеров, с которыми этот метод дает

хорошие результаты, является стирол. В других случаях необходимо прибавлять небольшие количества веществ, способных образовывать радикалы в полимеризуемом мономере. В качестве таких соединений применяют общеизвестные и доступные: перекись бензоила, перекись ацетила, динитрил α, α' -азоизомасляной кислоты, гидроперекись трет-бутила, гидроперекись кумола и перекись ди-трет-бутила, динитрил азоциклогексилкарбоновой кислоты, диметилловый эфир α, α' -азоизомасляной кислоты, перекись сукцинила, перекись дикумила, перекись дихлорбензоила. Все эти соединения способны образовывать свободные радикалы. Они отличаются по температуре, необходимой для того, чтобы эти соединения распадались с образованием радикалов. Замечено, что некоторые инициаторы имеют определенные преимущества: в их присутствии образуются менее окрашенные полимеры. Однако эти преимущества удастся выяснить лишь экспериментальной проверкой. Эти соединения могут применяться как в водной, так и в некоторых других неорганических средах. В водной среде можно также применять некоторые неорганические окислители, чаще всего перекись водорода, перборат натрия и различные персульфаты.

Эффективность инициатора может быть во многих случаях значительно повышена прибавлением восстанавливающего агента, например иона Fe^{2+} или других модификаторов. Многие из важных окислительно-восстановительных полимеризационных систем содержат несколько компонентов, каждый из которых имеет свое назначение [18].

Что касается деталей по кинетике и механизму свободнорадикальной полимеризации, то они изложены в учебниках по этому вопросу*. Необходимо отметить, что литература, особенно патентная, изобилует примерами соединений, способных либо служить источниками радикалов, либо восстановительными агентами в окислительно-восстановительных системах. Нет необходи-

* Подробно о свободно-радикальной полимеризации см. в книге Багдасарьяна Х. С. «Теория радикальной полимеризации», Изд. АН СССР, Москва, 1959. — Прим. ред.

мости перечислять их всех. В соответствующих местах будут упомянуты лишь те, которые действительно употребляются при получении полимеров.

III. СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНОВ

Простейший олефин — этилен полимеризуется с образованием высокомолекулярного разветвленного продукта, имеющего в зависимости от степени разветвления температуру плавления 110—135°.

Впервые полиэтилен низкой плотности был получен в 1933 г. [2]. Обычно его получают в малых масштабах в лабораториях, в присутствии свободно-радикальных инициаторов при высоких давлениях и температурах.

Для лабораторного получения полиэтилена высокой плотности используют катализатор на основе титана и проводят процесс при атмосферном давлении. Эти опыты описаны в следующем разделе.

Необходимо отметить, что полиэтилен, полученный с титановым катализатором, имеет высокую плотность и малую степень разветвления. Свойства полиэтилена, полученного при высоком давлении в присутствии свободных радикалов, колеблются в широком диапазоне: от почти линейного продукта высокой плотности [109А] до сильно разветвленного полимера низкой плотности [13, 14] (в зависимости от условий полимеризации).

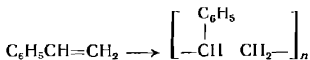
Алифатические α -олефины такие, как пропилен, бутен-1 и т. д., не полимеризуются свободными радикалами с образованием высокомолекулярных соединений. Для этой цели требуются либо катализаторы на основе восстановленных галогенидов переходных металлов, например $TiCl_3$ (их называют иногда координационными катализаторами), либо катализаторы гидрирования, такие, как восстановленная окись хрома на окиси алюминия.

Наиболее известным углеводородом, способным к свободно-радикальной полимеризации (кроме этилена), является стирол и его производные, а также другие винильные производные ароматических соединений, такие,

как винилнафталин и т. д. Из них только полистирол и поливинилтолуол имеют техническое значение.

Стирол полимеризуется различными способами, некоторые из них будут рассмотрены ниже. Установлено, что эти методы пригодны для полимеризации большинства винильных соединений.

84. Термическая полимеризация стирола в блоке [62]



Чистый мономер стирола полимеризуется при нагревании без прибавления инициатора со скоростью, которая значительно возрастает с повышением температуры. Полимеризация при комнатной температуре может потребовать нескольких месяцев или даже лет. Однако при температуре 150° полимеризация заканчивается очень быстро. Температура, выбранная для термической полимеризации, должна лежать где-то между этими крайними значениями, так как хотя при низких температурах требуется значительно больше времени, однако получаемые продукты обладают гораздо большим молекулярным весом.

Полистирол с молекулярным весом порядка 150 000 получают при температуре 125°. В ампулу или бутылку для полимеризации загружают примерно 50 г мономера стирола, промывают азотом и запаивают. Сосуд погружают в горячую баню при температуре примерно 125° и оставляют при этой температуре на 24 часа. В этих условиях более 90% мономера превращается в полимер. Для полного превращения в полимер необходимо продолжать полимеризацию в течение 7 дней (или даже дольше) и закончить ее при нагревании до 150° в течение еще 2 дней. При этом содержание летучего компонента не будет превышать 1%. Однако для получения полимера с содержанием летучих около 10% достаточно нагревания при 125° в течение 24 час.

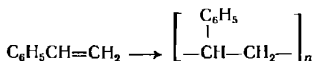
Проблема отвода тепла становится серьезной, если полимеризация проводится в больших масштабах. Процесс может пойти очень бурно, поэтому проведение процесса в больших масштабах не рекомендуется.

В случае необходимости полимер может быть очищен. Для этого его измельчают в специальной мельнице и растворяют в бен-

Бензольный раствор выливают в метанол, интенсивно перемешивают в скоростном смесителе, после чего полимер высаживается в чистом виде.

Твердый полимер отфильтровывают и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 110°.

85. Полимеризация стирола в блоке с перекисными катализаторами [62]



К 50 мл свежеперегнанного стирола, налитого в подходящий сосуд — ампулу, склянку или бутылку с навинчивающейся крышкой, — добавляют 0,1 г перекиси бензонла. Смесь нагревают при 50° около 3 дней. В результате получают твердый полимер, который должен иметь молекулярный вес порядка 700 000. Скорость полимеризации может быть значительно увеличена проведением реакции при температурах выше 50°.

Полимеризационные смеси этого типа пригодны для получения изделий литьем или небольших изделий при помощи матриц. Например, полимеризацию смеси стирола и перекиси бензонла, описанную выше, можно довести до такой стадии, когда полимеризуемая смесь становится настолько вязкой, что ее трудно вылить. Ее переносят в форму (какой-нибудь широкий ящик) и предмет, подлежащий заливке, погружают в очень вязкую жидкость. Затем полимеризацию продолжают при повышенных температурах, пока полистирол не затвердеет вокруг погруженного предмета. Если предмет тонет, его можно подвесить в вязкой смеси, применив очень тонкую нитку или проволоку, которую можно удалить, когда полистирол достигнет гелеобразного состояния. Литье можно осуществлять и слоями: половину формы заливают смесью, дают ей возможность затвердеть, кладут предмет, который должен быть залит, добавляют оставшийся вязкий полимер, затем завершают полимеризацию. Если образуются пузырьки в литье, их удаляют простым просверливанием тонкого канала, через который в пузырек вводят смесь стирол — катализатор до его заполнения. Полимеризацию продолжают до тех пор, пока залитый в пузырьки стирол не полимеризуется.

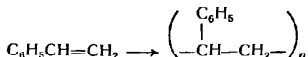
Отливки из полистирола можно легко приготовить из вязкой полимеризующейся смеси, описанной выше. Смесь выливают в специальную форму и продолжают полимеризацию до образования твердого полистирола. Масса полимера при этом, конечно, приобретает форму внешнего сосуда или специальной формы.

Полистирол не прилипает к стеклу; для предметов, которые прилипают к полистиролу, можно рекомендовать покрытия из метилцеллюлозы или применить распыление кремния, чтобы облегчить их отделение от формы.

Для полимеризации стирола в блоке все обязательно применять перекись бензонла, можно использовать и другие перекиси или азосоединения. Методика в основном сохраняется та же, что и описанная для полимеризации в присутствии перекиси бензонла, но необходимо иметь в виду, что некоторые азосоединения могут быть более активными, чем перекись бензонла, и распадаться на свободные радикалы при низких температурах.

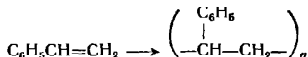
Полимеризация стирола в растворе имеет мало преимуществ по сравнению с блочной полимеризацией, описанной выше, поскольку многие растворители реагируют с растущей полимерной цепью, ограничивая молекулярный вес полученного продукта. Кроме того, необходимо готовить достаточно разбавленные растворы, иначе вязкость раствора полимера настолько велика, что с ним трудно работать. Тем не менее полимеризацию в растворе можно проводить с удовлетворительным результатом.

86. Полимеризация стирола в растворе



Приводим один из примеров [94]. 50 мл стирола смешивают с 500 мл толуола и добавляют 0,5 г динитрила азонисмасляной кислоты. Поднимают температуру до 100° и смесь слегка перемешивают, пока она не станет более вязкой. Через 24 часа полимер выделают, выливая раствор в равный объем растворителя — метиловый спирт при перемешивании в скоростном смесителе. Выпавший полимер отделяют фильтрованием и сушат в вакуум-сушильном шкафу. Его можно получать в виде листов или бруска; полимер имеет все характерные свойства полистирола, полученного другими методами. Выливанием исходного раствора полимера на стекло можно получить тонкие листы или пленки.

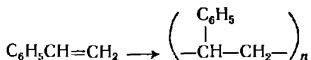
87. Эмульсионная полимеризация стирола с персульфатом [16, 105]



Для эмульсионной полимеризации стирола в лаборатории вполне удовлетворительна следующая методика [16, 105]. В обычную бутылку из-под воды или пива наливают 100 г воды и добавляют 0,05 г персульфата калия, 0,05 г $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ и 1,0 г натрия лаурилсульфата. После полного растворения компонентов добавляют 50 г стирола. Для вытеснения воздуха и диспергирования стирола через смесь барботируют азот. Трубку для пропускания азота удаляют, бутылку закупоривают, сверху надевают сетку из проволоки для защиты от осколков в том случае, если полимеризация пойдет бурно. Бутылку выдерживают 2 часа при 70°, затем еще 2 часа при 95° и периодически встряхивают. Полученный латекс полимера

осаждают прибавлением раствора квасцов и кипячением полученной смеси. Полистирол отфильтровывают, промывают и обрабатывают обычным способом.

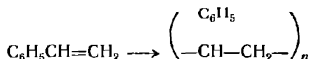
88. Эмульсионная полимеризация стирола с перекисью



100 г стирола, 250 мл воды и 0,2 г 30%-ной перекиси водорода интенсивно перемешивают с 1 г эмульгатора — олеата натрия в круглодонном сосуде в атмосфере азота. (Известно много других эмульгаторов, которые могут удовлетворительно служить для этой цели, например полиакриловая кислота, олеат аммония, различные мыла.) Эта смесь образует коллоидную суспензию и полимеризуется в течение 12 час при 80°.

Полученный латекс разрушают прибавлением концентрированной соляной кислоты, полистирол отфильтровывают, промывают водой и сушат.

89. Суспензионная полимеризация стирола [88]



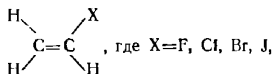
В 2-литровую круглодонную склянку, снабженную металлической мешалкой и холодильником, загружают 500 мл воды, 0,1 г лаурилсульфата натрия, 1,5 г полиакрилата натрия, 5 г сульфата натрия, 150 г стирола, 1,5 г стеариновой кислоты и 1 г перекиси бензоила. Смесь интенсивно перемешивают и поддерживают температуру 80° в течение 12—24 час. По окончании процесса гранулы полистирола отфильтровывают, промывают водой и сушат в сушилке.

Приводим несколько более простой рецепт для полимеризации стирола в суспензии: в 2-литровую трехгорлую склянку, снабженную холодильником и очень эффективной механической мешалкой, загружают 750 мл воды и 300 мл стирола, содержащего около 2 г перекиси бензоила. Смесь интенсивно перемешивают и нагревают на водяной бане. По мере протекания полимеризации мелкообразованные капельки, суспендированные в водной среде, затвердевают в круглые гранулы полистирола. Необходимо, чтобы перемешивание было эффективным до тех пор, пока гранулы приобретут твердую консистенцию, иначе капельки будут сливаться. По этой причине рекомендуется добавлять, кроме указанных компонентов, небольшие количества суспендирующего агента. Широко используются желатин и полиметакрилат натрия.

90. Получение пенополистирола [122, 127, 155]

Интересный продукт можно получить полимеризацией стирола в низкокипящем растворителе под давлением. Например, стирол смешивают с изобутиленом и этиленом при низких температурах и вместе с каким-либо инициатором, например перекисью бензоила, помещают в стальной сосуд, выдерживающий давление. Смесь полимеризуют при повышенных температурах, затем охлаждают до -30° . Сосуд открывают и дают возможность нагреться. Смесь начинает разбухать и (при осторожном нагревании) может увеличиться в объеме в 30 раз за счет расширения заключенных в ней газов.

Из винилгалогенидов типа

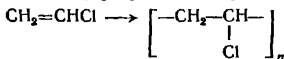


только винилфторид и винилхлорид дают полимеры, нашедшие применение. Поливинилфторид — высококристаллический формуемый полимер, плавящийся при температуре примерно на 100° выше, чем полиэтилен. Он требует примерно тех же условий для полимеризации, что и полиэтилен, а именно высокой температуры и давления и, следовательно, не может быть удовлетворительно получен без применения специального оборудования [51—53]. Сведений о том, что винилфторид способен полимеризоваться в каких-либо других условиях, не имеется.

Винилхлорид был известен еще перед первой мировой войной как продукт, способный полимеризоваться в ценный пластичный материал; его промышленное производство было начато примерно в 1930 г. Хотя винилхлорид — газ с температурой кипения -14° , это не препятствует его полимеризации при избыточном давлении, в запаянных сосудах, при температуре $40-50^{\circ}$.

Большинство опубликованных методов получения поливинилхлорида относится к многотоннажному производству. Ниже приведено описание операций в полимеризаторе большого масштаба, успешно применявшихся во время второй мировой войны в Германии [33, 66].

91. Полимеризация винилхлорида с персульфатом [33, 34]



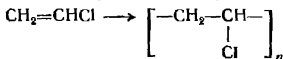
В хорошо изолированный футерованный стеклом автоклав (емкостью 13,5 м³), снабженный мешалкой, загружают 6000 л чистой воды, 1500 л 10%-ного раствора эмульгатора и 100 л 10%-ного раствора персульфата калия. Реакционный сосуд закрывают, вакуумируют и нагнетают специальным насосом 1800 л винилхлорида. Полимеризация проводится при циркуляции воды в рубашке полимеризатора. Пробы реакционной смеси отбираются через определенные промежутки времени и измеряется плотность полимерной дисперсии. Когда плотность достигает значения 1,024, нагнетают дополнительно 380 л винилхлорида. С этого времени проверочные отборы проб проводятся чаще.

Полимеризация имеет экзотермический характер, и требуется отвод больших количеств тепла через стенки полимеризатора охлаждающей средой, циркулирующей в рубашке. Как только начинается полимеризация, в рубашку подается охлаждающий рассол с температурой —20°. Необходим очень тщательный контроль и регулирование температуры эмульсии, так как молекулярный вес весьма чувствителен к изменениям температуры. Продукт высокого молекулярного веса получают при температуре реакции 48—50°. Латекс полимера превращают в сухой полимер пульверизацией на вращающиеся нагретые вальцы.

Описанный способ может быть применен также к случаю полимеризации небольшого количества мономера. В запаянную стеклянную ампулу помещают 40 мл вещества. Водные компоненты в ампуле замораживают при охлаждении сухим льдом, добавляют винилхлорид из баллона, запаивают ампулу и затем нагревают в термостате при встряхивании около 24 час при 40°. Полимер выделяют испарением водной фазы или осаждают прибавлением соли. В любом случае полимер тщательно промывают водой, чтобы удалить неорганические вещества.

Могут быть использованы и многие другие свободно-радикальные инициаторы; так в присутствии перекиси водорода образуется хороший поливинилхлорид в эмульсии.

92. Полимеризация винилхлорида с перекисью [33, 66]

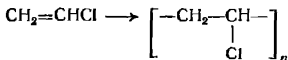


Полимеризацию надо проводить в сосудах под давлением, например в футерованных стеклом автоклавах из нержавеющей стали,

в которых смесь можно встряхивать или перемешивать при постоянной температуре. Водную фазу для эмульсионной полимеризации готовят смешением 1 л дистиллированной воды с 50 г мыла или другим моющим средством и около 5,5 г 30%-ной перекиси водорода.

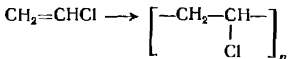
Этот раствор помещают в реакционный сосуд и охлаждают сухим льдом. Около 500 г винилхлорида конденсируют из баллона в реакционный сосуд. Смесь поддерживают при температуре 40—50° примерно 20 час. К концу этого периода полимеризация должна быть завершена. Сосуд охлаждают до комнатной температуры, открывают и латекс полимера разрушают добавлением соли. Полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат. Возможен и другой вариант: можно сразу сушить эмульсию и высушенный продукт промывать для освобождения его от окклюдированных солей. Сухой полимер, полученный любым способом, пригоден для переработки литьем или для получения пленок.

93. Полимеризация винилхлорида в блоке [97]



Ампулу для полимеризации емкостью около 150—200 мл промывают азотом, охлаждают смесью сухого льда с ацетоном и конденсируют примерно 50 г винилхлорида. Затем прибавляют приблизительно 0,15 г перекиси бензонла. Ампулу снова промывают азотом и запаивают. Необходимо отметить, что в ходе полимеризации развивается значительное давление, поэтому сама ампула и ее запаиванный конец должны быть достаточно прочными, чтобы выдержать это давление. Запаивающую ампулу переносят в баню, где поддерживают температуру примерно 50° и продолжают полимеризацию 24 часа, затем ампулу охлаждают до комнатной температуры, осторожно вскрывают и извлекают полимер. Он представляет собой слегка окрашенное прозрачное стеклообразное вещество с молекулярным весом порядка 50 000—75 000.

94. Суспензионная полимеризация винилхлорида [147]



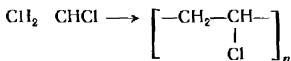
Дисперсионный раствор готовят смешением 1600 мл воды, 30 г диспергирующего агента (натриевая соль сульфокислот парафина) 4,3 г персульфата аммония и 1,6 г бисульфата натрия. pH раствора доводят до величины 2,4 путем добавки серной кислоты.

В ампулу помещают 100 мл этого раствора, охлаждают до —15—20° и добавляют 50 г винилхлорида. Свободный объем промывают азотом и ампулу запаивают. Содержимое сосуда нагре-

вают до 40° и сосуд, который находится под значительным давлением, встряхивают при этой температуре в течение 2 час. В конце этого периода ампулу снова охлаждают, открывают и дают возможность нагреться до комнатной температуры. Полимер, полученный в виде твердых частиц, отфильтровывают, промывают и сушат. Выход составляет примерно 98%. Полимер может быть превращен прессованием в плотные листы.

В лабораторном масштабе легче работать с винилхлоридом в растворе, так как в присутствии растворителя развиваются значительно меньшие давления. В качестве примера рассмотрим полимеризацию винилхлорида в циклогексане [94].

95. Полимеризация винилхлорида в растворе [94]



В стеклянный сосуд, рассчитанный для работы под давлением, емкостью 250 мл помещают 50 мл циклогексана и 0,8 г динитрила азонизомасляной кислоты. Сосуд промывают азотом и охлаждают сухим льдом до -50° . Около 40 г винилхлорида конденсируют в охлажденный сосуд, который снова промывают сухим азотом и закупоривают. Сосуд встряхивают при $40\text{—}50^\circ$ в течение 24 час, охлаждают, вскрывают и дают возможность удалиться избытку винилхлорида. Полимер с циклогексаном помещают в чашку и циклогексан испаряют. Оставшийся полимер промывают спиртом и водой. Выход составляет примерно 85%. Логарифмическая приведенная вязкость 1,0 (0,1%-ный раствор в циклогексане).

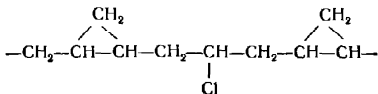
Свойства непластифицированного поливинилхлорида не позволяют применять его для прядения из расплава, поскольку он подвержен разложению при температуре, необходимой для прядения. К тому же растворимость его недостаточно велика, чтобы проводить сухое прядение. Имеется возможность модифицировать свойства поливинилхлорида сополимеризацией или последующей химической обработкой. Одним из способов, позволяющих получать растворимый в ацетоне полимер, который можно превращать в волокна методом сухого прядения, является дополнительное хлорирование поливинилхлорида. Большое количество волокон этого типа производилось и использовалось в Германии во время второй мировой войны, но продукт был не очень прочным и легко разлагался [33, 66].

96. Хлорирование поливинилхлорида [33, 65]

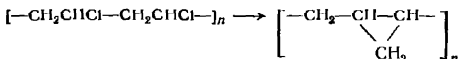


В 2 литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода газа и обратным холодильником, соединенным с приспособлением для промывки газа, помещают 100 г тонкоизмельченного поливинилхлорида и 1000 г *сим*-тетрахлорэтана. Смесь перемешивают и температуру поднимают до 60°, после чего подают хлор из баллона. Хлорирование протекает легко, и температура реакционной смеси поднимается с 60 до 150°. В ходе хлорирования из реакционной смеси систематически отбирают пробы, которые обрабатывают метанолом; осажденный полимер отфильтровывают и проверяют его растворимость в ацетоне. Когда содержание хлора в полимере увеличивается от исходного значения (примерно 57%) до 64%, полимер приобретает растворимость в ацетоне. Хлорирование прекращают при указанном содержании хлора и полученный продукт осаждают из раствора в тетрахлорэтана метанолом при 0° и энергичном перемешивании. Полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 50—60° в течение 24 час. Растворимый в ацетоне хлорированный поливинилхлорид используют для производства волокон методом сухого прядения с помощью соответствующего устройства.

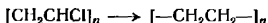
Другим химическим удовлетворительно протекающим превращением является дегалондирование. Оно может быть проведено либо цинком [117], либо алюмогидридом лития [55]. С цинком продукт теряет около 85% хлора и, по-видимому, представляет собой полимер, содержащий циклопропановые кольца. Статистический расчет [69] предсказывает, что при взаимодействии соседних групп с образованием структур этого типа должно выделиться около 14% галоида. Восстановление поливинилхлорида алюмогидридом лития [55] приводит к образованию продукта, который, по-видимому, совершенно не содержит галоида вследствие типичного гидрогенолиза связи галонид — углерод под действием водорода [98, 145].



97. Дегидратирование поливинилхлорида [117]



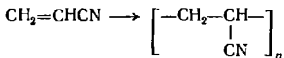
Смесь 150 мл не содержащего перекиси диоксана и 0,5 г поливинилхлорида кипятят с обратным холодильником в присутствии цинковой пыли (4 г), которую предварительно обрабатывают разбавленной соляной кислотой, затем промывают водой для удаления избытка кислоты, сушат, смешивая с ацетоном, и фильтруют под азотом. После 150—160 час кипячения смесь охлаждают и отфильтровывают от избытка цинка. Полимер выделяют испарением диоксана или прибавлением воды к фильтрату. Продукт представляет собой каучукоподобную массу, растворимую в четыреххлористом углероде. Растворы не дают реакции, характерной для ненасыщенных соединений.

98. Восстановление поливинилхлорида
алюмогидридом лития [55]

Тетрагидрофуран очищают перегонкой над едким кали с последующим кипячением над алюмогидридом лития в течение 5 час. Затем раствор перегоняют прямо в реакционный сосуд. (*Не перегоняйте досуха!*) Реакцию проводят растворением 13,3 г поливинилхлорида и 13,3 г алюмогидрида лития в тетрагидрофуране. Смесь кипятят с обратным холодильником в атмосфере азота около 150 час. В этих условиях из полимера удаляется почти весь галогид. Полимер выделяют прибавлением воды (*осторожно!*), отфильтровывают, промывают разбавленной серной кислотой и водой и сушат. Степень полимеризации продукта в основном такая же, как у исходного поливинилхлорида. Продукт имеет свойства, аналогичные свойствам полиэтилена высокого давления.

Акрилонитрил, который можно рассматривать как еще один пример монозамещенного этилена, полимеризуется очень легко с самыми разнообразными катализаторами, как свободно-радикальными, так и анионными (гл. 4, раздел VII). Для этой цели успешно применяют суспензионную и эмульсионную полимеризацию, а также полимеризацию в растворе, но не полимеризацию в блоке, поскольку реакция слишком экзотермична.

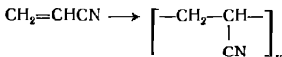
99. Полимеризация акрилонитрила в водном растворе с образованием взвеси [169]



Обычный акрилонитрил содержит ингибитор (как правило, производные гидрохинона), который перед полимеризацией лучше удалить. Для этой цели непосредственно перед использованием акрилонитрил пропускают через колонку с силикагелем длиной около 61 см и диаметром 2,5 см. Акрилонитрил собирают на дне колонки под небольшим давлением азота и немедленно используют. Если его оставить без ингибитора, он может заподимеризоваться самопроизвольно.

Трехгорную колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, холодильником и трубкой для ввода азота, помещают в баню, в которой поддерживают температуру 40°. В колбу наливают 300 мл предварительно обезгаженной 10-минутным кипячением воды и 22 г очищенного акрилонитрила и осторожно перемешивают в течение 10 мин, чтобы смесь приняла температуру бани. Постепенно добавляют инициатор, вначале 0,3 г персульфата калия, растворенного в 10 мл воды, а через 1 мин 0,15 г бисульфита натрия также в 10 мл воды. Почти немедленно бесцветный водный раствор начинает опалесцировать и выпадает белый полимер. Через 3 часа полимеризация должна быть завершена. Твердый продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакуум-сушильном шкафу. Выход полимера составляет 80–90%. Логарифмическая приведенная вязкость составляет примерно 2,0 (0,5%-ный раствор в диметилформамиде при 25°).

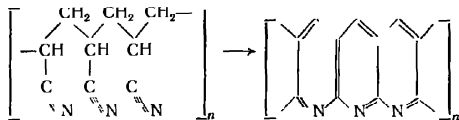
100. Эмульсионная полимеризация акрилонитрила [29]



Трехгорную круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную трубкой для ввода азота, мешалкой и обратным холодильником, термостатируют в бане при 35° и промывают в течение 15 мин азотом. Затем добавляют 120 мл свежевскипяченной дистиллированной воды, перемешивают и медленно пропускают азот над поверхностью жидкости. Последовательно добавляют 2 г натриевой соли сульфокислоты («лороль»), 80 г акрилонитрила, освобожденного от ингибитора по методике, описанной выше, 0,1 г персульфата калия и 0,033 г бисульфита натрия. Доказательством того, что полимеризация началась, является помутнение раствора (примерно через 5–20 мин). Если помутнение не начинается в течение 1 часа, добавляют дополнительно инициатор и активатор. Начавшись, полимеризация обычно завершается через 2–3 часа. Если оставить

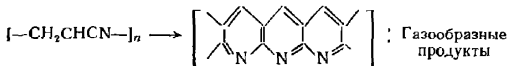
эмульсию на ночь, выход несколько увеличивается. Выход полимера в виде устойчивой дисперсии с частицами сферической формы диаметром $0,1 \mu$ почти количественный. Полимер выделяют, выливая дисперсию в 500 мл воды и затем медленно добавляя соль при перемешивании, чтобы скоагулировать суспензию. Продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе при комнатной температуре. Молекулярный вес полимера, полученного этим способом, высок, логарифмическая приведенная вязкость обычно порядка 10,5 (0,5%-ный раствор в диметилформамиде при 30°).

Полиакрилонитрил устойчив по отношению к большинству химических реагентов, однако он разлагается при действии щелочи и при нагревании. Наиболее интересное превращение происходит, когда такое акрилонитрильное волокно, как орлон, нагревают при температуре выше 200° [182]. Вначале белая воспламеняющаяся пряжа или изделие становятся черными и пламяустойчивыми, не теряя свойств волокна. Плотность полимера увеличивается от 1,17 до 1,60, в то время как прочность пряжи уменьшается на 50%, хотя все еще остается равной (или выше) прочности многих обычных пряж. Было высказано предположение [182], что этот продукт получается в результате следующего превращения:



Однако эта структура еще окончательно не доказана.

101. Термическая конденсация акрилонитрила [92А, 182]



Для этой цели может быть использована печь любого типа с принудительной циркуляцией, способная давать температуру 250° и выше.

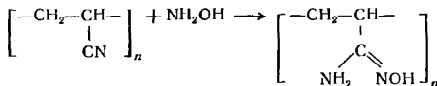
Продукт конденсации может быть в виде ткани или пряжи, но проще использовать кусок ткани, изготовленной, например, из акрилонитрильного волокна орлон. Изделие помещают в печь

с принудительной циркуляцией и нагревают в течение времени, достаточного для превращения полиакрилонитрила в его черную модификацию; обычно при 250—275° требуется 4—6 час. Следует отметить, что превращение полиакрилонитрила в его черную модификацию является сильно экзотермической реакцией, поэтому при обработке материал не следует комкать или сжимать, так как это может привести к его обугливанию.

Следует также отметить, что для этого превращения необходим кислород. Оптимальное содержание кислорода составляет 20%, таким образом, воздух является наиболее подходящей средой для проведения этого превращения. Черные ткани, полученные по описанной методике, имеют замечательную огнестойкость. Образец такого изделия можно держать непосредственно в пламени. Единственный эффект при этом состоит в том, что образец накаляется по кромке. Если оставить образец в пламени длительное время, он полностью теряет свою прочность, однако ни при каких условиях не воспламеняется.

Другой химической реакцией, которая может быть проведена с полиакрилонитрилом, является реакция с гидроксиламином [12]. В результате реакции получают полиамидоксим без разрушения основной цепи, т. е. той же степени полимеризации, что и исходный полимер. Полученный продукт способен образовывать пленки и волокна.

102. Превращение полиакрилонитрила в полиакриламидоксим [40]



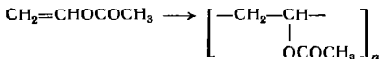
1-Литровую трехгорлую колбу, содержащую 300 мл диметилформамида и 50 г полиакрилонитрила, снабжают механической мешалкой и помещают в водяную баню, где поддерживают температуру 75°. Добавляют 20 г солянокислого гидроксиламина и 15 г безводного порошкообразного карбоната натрия и полученную смесь размешивают и нагревают в течение 3 час. Затем раствор фильтруют, добавляют полимер метанолом, промывают и сушат. Содержание азота в полимере колеблется от 23 до 25%, что не слишком отличается от его содержания в чистом полиакрилонитриле при условии, что часть амидоксимных групп гидролизировалась.

Доказательством того, что некоторые химические реакции действительно имеют место, является тот факт, что, хотя в ходе реакции полимер остается в растворе, осажженный и высушенный полимер уже не растворяется в диметилформамиде. Однако он растворяется в разбавленной соляной кислоте и разбавленном едком

натре. Сотянокислый разбавленный раствор полимера при смешении с хлорным железом дает темно красную (до фиолетовой) окраску, что указывает на образование хелатной структуры амидоксимной группы с железом.

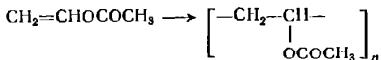
Винилацетат может полимеризоваться в присутствии различных свободно-радикальных инициаторов. Приводим несколько типичных рецептов.

103. Полимеризация винилацетата в бензоле



В 2-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, трубкой для ввода азота и термометром, помещают 200 мл винилацетата и 300 мл сухого бензола. Винилацетат очищают перегонкой, затем перед самым употреблением пропускают через колонку, наполненную двуокисью кремния. Смесь нагревают до кипячения в атмосфере азота и прибавляют около 0,2 г динитрила азоизомасляной кислоты. Полимеризацию ведут при температуре кипения около 2 час, после чего смесь перегоняют с водяным паром для удаления непрореагировавшего мономера и растворителей. Полимер выделяют, отфильтровывают и сушат. Его логарифмическая приведенная вязкость больше 1,0 (0,5%-ный раствор в хлороформе при 25°).

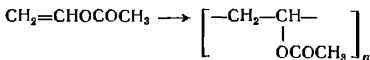
104. Полимеризация винилацетата в изопропанолe



2-Литровую склянку, термостатированную в бане при 50°, снабжают мешалкой, термометром, трубкой для ввода азота и обратным холодильником. В колбу помещают 1000 г винилацетата, 100 г изопропилового спирта и 1,4 г динитрила α, α' -азо- α, α' -диметилвалернаноной кислоты. Реакция требует 15-минутного индукционного периода и затем протекает самопроизвольно. Температура реакции не должна превышать 50°.

Примерно через 2 часа реакцию прерывают прибавлением небольших количеств ингибитора — динитробензола. Непрореагировавший мономер и растворитель удаляют из реакционной смеси перегонкой с водяным паром, полимер измельчают и сушат при 150°. Выход составляет около 30%, логарифмическая приведенная вязкость должна быть примерно 1,0 (0,5%-ный раствор в хлороформе при 30°).

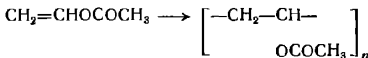
105. Эмульсионная полимеризация винилацетата



Полимеризация винилацетата может быть проведена в типичной окислительно-восстановительной системе, описанной Марвелом с сотрудниками [114].

В 2-литровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, трубкой для ввода азота и термометром, помещают 200 г винилацетата, очищенного перегонкой, 400 г воды, 10 г эмульгирующего агента, 0,5 г перекиси бензоила, 1,4 г железозамещающих квасцов и 6 г пиррофосфата натрия. Колбу термостатируют при 40° и проводят реакцию в атмосфере азота. Примерно через 1 час полимер выделяют, как описано выше, промывают водой и сушат. Логарифмическая приведенная вязкость должна быть больше 1,0 (0,5%-ный раствор в хлороформе при 30°).

106. Суспензионная полимеризация винилацетата [94]

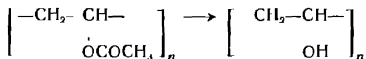


В 3-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, эффективным холодильником и трубкой для ввода азота, загружают 300 г чистого винилацетата, 800 мл воды, 3 г додецилсульфата натрия, 3 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 1,5 г динитрила азонизомасляной кислоты. Для удаления воздуха сосуд промывают азотом и смесь, перемешивая, выдерживают при температуре 40° в течение 17 час. Непрореагировавший винилацетат удаляют из реакционной смеси перегонкой с водяным паром, смесь охлаждают, твердый полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат. Поливинилацетат получают в виде мелких шариков или гранул, которые легко перерабатывать. Увеличивая количество инициатора, можно сократить время реакции.

Высокомолекулярный поливинилацетат представляет собой прозрачное стеклоподобное твердое вещество, растворимое во многих органических растворителях. Он размягчается при достаточно низкой температуре и меняет окраску при температуре выше 200°. Поливинилацетат аморфен, легко гидролизуется в спиртовом растворе с образованием поливинилового спирта. Этот полимер менее растворим в органической среде, но растворяется в воде. Поскольку большая по объему ацетокси-

группа замещается меньшей гидроксильной группой, полимер приобретает способность кристаллизоваться; можно получать волокна с высокой степенью кристалличности и ориентации.

107. Гидролиз поливинилацетата [83—85, 126]



50 г высокомолекулярного поливинилацетата растворяют в 500 мл кипящего метанола в колбе подходящего размера, снабженной обратным холодильником и механической мешалкой. К кипящему раствору полимера при перемешивании добавляют 5%-ный раствор метилата натрия в метаноле порциями по 5—10 мл через каждые 5 мин. Примерно 25—30 мл раствора достаточно, чтобы катализировать метанолиз. Начавшись, реакция идет быстро с образованием осадка поливинилового спирта, нерастворимого в метаноле. Если гидролиз проходит с очень большой скоростью, реакция может быть замедлена прибавлением 100—200 мл метанола и наружным охлаждением.

После того как реакция затухает, кипячение с обратным холодильником продолжают еще 3 мин и смесь фильтруют. Если получается желеобразный продукт, его разрушают сильным перемешиванием в высокоскоростном смесителе с холодным метанолом. Продукт отфильтровывают, промывают несколько раз спиртом и сушат. Гидролиз поливинилацетата можно проводить и в кислой среде. Например, 30 г поливинилацетата, 100 г воды и 1 г 90%-ной серной кислоты нагревают и перемешивают 6—8 час при 95° или до образования прозрачного раствора. Затем через раствор пропускают пар для удаления уксусной кислоты и завершения гидролиза. Поливиниловый спирт выделяют осаждением концентрированным раствором соли или водным раствором кислоты. Его можно сразу использовать, например, для получения поливинилбутираля (см. ниже).

108. Пленки и волокна из поливинилового спирта [92, 195]

Для получения пленок поливинилового спирта готовят 15—20%-ный раствор полимера в растворителе и выливают раствор на стеклянную пластину или полированную металлическую поверхность при помощи специального приспособления с соответствующим зазором для разравнивания слоя (см. гл. 2). Поливиниловый спирт гигроскопичен, поэтому обезвоживание пленки — довольно трудный и медленный процесс. Целесообразно применять для этой цели такой растворитель, как смесь спирт — вода (30/70). Еще лучше сушить пленки в закрытом сосуде в медленном токе сухого воздуха.

Интересно отметить, что пленка поливинилового спирта реагирует с иодом аналогично крахмалу с образованием окрашенного комплекса. Если эти пленки растянуть, комплекс ориентируется в пленке поляризованную структуру. Это является сейчас основой многих используемых поляризационных фильтров [109].

Волокна из поливинилового спирта можно получить довольно просто выдавливанием водных растворов в осадительные ванны, содержащие высококонцентрированные водные растворы солей или органические нерастворители. Затем волокно вытягивают обычным способом. Эти волокна чувствительны к холодной воде и обычно растворимы в горячей. Интересно отметить, что они менее растворимы в воде, находясь под напряжением, чем в свободном состоянии. Ниже приведен типовой способ получения волокон из поливинилового спирта. При температуре 75° готовят 20%-ый раствор высокомолекулярного поливинилового спирта в воде. Его помещают в прядильный аппарат, как было описано в гл. 2, и при указанной температуре продавливают механическим насосом через прядильную головку в 40%-ый водный раствор сульфата аммония с температурой 50°.

Скорость выдавливания должна быть такой, чтобы волокно полностью коагулировалось и было способно выдерживать свой собственный вес при удалении с другого конца ванны.

Волокна наматывают на вращающийся барабан и пряжу промывают на бобине в 50%-ной смеси ацетон — вода. Наконец, пряжу обрабатывают 95%-ной смесью ацетон — вода и сушат при комнатной температуре в течение ночи. Пряжу затем растягивают до максимальной степени при 75—100° и наматывают на бобины.

Метод осаждения из растворов в ваннах с концентрированным раствором соли может быть использован и для получения пленок поливинилового спирта.

Так, нагретый до 75° 50%-ный водный раствор поливинилового спирта, содержащий ~0,01 диоктуксульфосукцината натрия, выливают на стеклянную пластину, используя приспособление для выравнивания слоя с зазором ~0,1 мм. Пластину и пленку погружают в насыщенный водный раствор сульфата натрия или аммония при температуре 40—50°. В течение 5 мин раствору дают возможность скоагулировать, затем пластину вынимают и погружают в 50%-ный водный раствор ацетона. Через 3 часа пленку снимают с пластины и промывают свежими порциями водного ацетона и в конце — чистым ацетоном. Образуется достаточно прочная пленка поливинилового спирта.

Для осаждения поливинилового спирта в виде волокон или пленки можно также использовать органическую среду. Так, 14%-ный (по весу) раствор поливинилового спирта в воде, нагретый до 60°, выдавливают в осадительную ванну, содержащую 94% ацетона и 6% воды и имеющую температуру 30°. Полимер осаждается в форме нити, которую наматывают с небольшой скоростью, чтобы при удалении из ванны они могли полностью выдерживать собственный вес. Затем пряжу вытягивают (примерно в 5 раз

от первоначальной длины) в смеси моноэтилового эфира диэтиленгликоля и воды при 30°. Пряжа, полученная таким образом, должна иметь крепость > 2 г/денье.

Поливиниловый спирт можно пластифицировать некоторыми гидроксилсодержащими соединениями, такими, как этиленгликоль или глицерин. Приводим два примера приготовления пластифицированного поливинилового спирта, имеющиеся в патентной литературе.

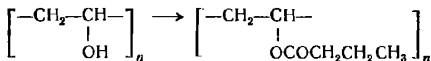
109. Приготовление пластифицированного поливинилового спирта [58]

Смесь 100 г поливинилового спирта, 35 г глицерина, 45 г воды и 12 г бромид аммония тщательно смешивают, предпочтительно с измельчением, на вальцах. Получают высокопластичный материал в виде каучукоподобных листов, которые остаются гибкими в течение долгого времени в широком диапазоне температур.

Аналогичным путем пластифицированный поливиниловый спирт можно получить смешением 100 г поливинилового спирта, 45 г воды, 10 г формамида, 35 г этиленгликоля и 12 г бромид аммония. Этот материал также плотен, очень гибок и сохраняет гибкость при довольно низких температурах.

Поливиниловый спирт с его свободными гидроксильными группами представляет значительные возможности для химических превращений. Так, ацетилирование превращает его снова в исходный поливинилацетат, в то время как обработка масляным ангидридом переводит в поливинилбутират.

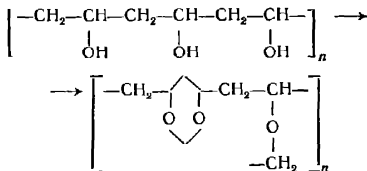
110. Получение поливинилбутирата этерификацией



10 г поливинилового спирта нагревают с обратным холодильником со смесью 50 мл пиридина и 50 мл масляного ангидрида до получения гомогенного и прозрачного раствора. Продукт осаждают, выливая в воду. Твердый полимер отфильтровывают, тщательно промывают и сушат. Для получения чистого продукта лучше растворять полимер в таком растворителе, как метанол, и переосаждать, выливая в воду при перемешивании. Смесь фильтруют также при перемешивании с большой скоростью и полимер высушивают. Он проявляет свойства, аналогичные свойствам поливинилацетата, но менее хрупок при низких температурах.

Поливиниловый спирт, будучи 1,3-гликолем, образует циклические ацетали с альдегидами. Например, водонерастворимые волокна можно получить выдавливанием водного поливинилового спирта в водный формальдегид. Ацетализация происходит одновременно с хаотическим сшиванием цепей, что приводит к образованию нерастворимого волокна.

111. Получение водонерастворимых волокон из поливинилового спирта [106]

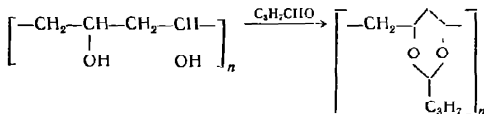


Готовят 16%-ый (по весу) раствор поливинилового спирта в воде. Осадительная ванна состоит из 40%-ного водного сульфата аммония при температуре 50°, куда добавляют 10% формальдегида (в виде 37%-ного водного раствора) и 0,25 моля серной кислоты на каждый моль сульфата аммония. Водный раствор поливинилового спирта выдавливают в этот кислый раствор формальдегида. Из полимера получают прочные волокна, которые после удаления из ванны для прядения, вытяжки и сушки, должны иметь прочность порядка 2—2,5 г/дене.

Очевидно, что формальдегид можно заменить другими альдегидами и получить целый ряд полимеров с различными характеристиками по температуре плавления, жесткости, растворимости и т. д. Кроме того, ацетализация возможна и с готовой пряжей или пленкой. Например, пленка, полученная по вышеописанному методу, погруженная в водный раствор бензальдегида (10%) и фосфорной кислоты (1%), в горячем спирте в течение нескольких часов свяжет значительное количество бензальдегида с образованием полиацетала.

Важным пластиком, нашедшим применение в производстве безосколочного стекла, является поливинилбутираль из поливинилового спирта и масляного альдегида.

112. Синтез поливинилбутираля [173]



Раствор 100 г поливинилового спирта, 80 мл метанола и 0,3 г серной кислоты в 820 мл воды готовят смешением компонентов при подогревании в сосуде, снабженном механической мешалкой. К раствору при перемешивании добавляют 80 г масляного альдегида. 300 г этого раствора помешают в 2-литровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и холодильником. Затем добавляют 80 г масляного альдегида при энергичном перемешивании и выдерживают раствор в течение примерно 20 мин. За это время температура внутри сосуда поднимается примерно до 70°. В конце этого периода в течение 15—20 мин приливают 600 мл горячей воды (температура 70°). Полученную смесь продолжают перемешивать еще 10 мин и добавляют 3 г концентрированной серной кислоты, растворенной в 25 мл воды. Реакционную смесь перемешивают еще 1 час, затем смолу отфильтровывают и повторно промывают водой. Если перемешивание было эффективным, получают полимер с таким размером частиц, который позволяет легко обрабатывать и фильтровать продукт.

Поливинилбутираль, полученный этим способом, необходимо тщательно промыть разбавленной щелочью для удаления следов кислоты, которая способствует разложению.

Основное применение поливинилбутираля — изготовление безосколочного стекла: тонкий слой пластифицированного полимера склеивает два листа стекла. Поливинилбутираль имеет очень хорошую адгезию к стеклу, он эластичен, плотен и хорошо служит для указанной цели.

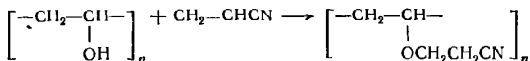
Для получения пластифицированного поливинилбутираля 100 г полимера смешивают с таким пластификатором, как флексол 3GN*, который представляет собой ди-2-этилбутират триэтиленгликоля. Полимер и пластификатор смешивают с достаточным количеством спирта, чтобы получить пластичную массу. Полимер можно развальцевать в листы, растворитель испаряют. Если материал подлежит хранению, полученный полимер можно обработать так же, как для уменьшения липкости.

Для изготовления слоистого материала из двух листов стекла лист бутираля промывают и осторожно помещают между чистыми листами стекла. Шов нагревают под прессом при умеренном давлении и температуре 150—175°. Для приготовления технических слоистых стекол необходимо завершить процесс нагреванием при высоких температурах и давлении. Для этого, однако, необходимо специальное оборудование.

* Торговая марка фирмы Union Carbide Corporation.

Существуют и другие группы, способные реагировать с вторичными гидроксильными и также способные осуществлять химические превращения поливинилового спирта. Так, например, легко, без разрушения цепи, происходит цианэтилирование.

113. Цианэтилирование поливинилового спирта [91]



Смесь 45 г поливинилового спирта с высокой вязкостью, 265 г акрилонитрила и 5 г 5%-ного водного раствора едкого натра помещают в трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником. Смесь нагревают до кипения. Примерно через 30 мин поливиниловый спирт начинает переходить в раствор и затем образует гель. Через 15 мин нагревание прекращают, смесь охлаждают и нейтрализуют ледяной уксусной кислотой. Получают вязкий, слегка окрашенный продукт, который представляет собой раствор полимера в акрилонитриле. Его выливают в диэтиловый эфир (2 л) и получают осадок, который растворяют в 300 мл ацетона и снова переосаждают, выливая в диэтиловый эфир. Затем продукт сушат в вакууме над пятиокисью фосфора. Выход составляет примерно 95 г.

Акриловая кислота, ее соли, амиды, эфиры и хлорангидриды также способны полимеризоваться.

Получение винильного полимера с высокой реакционной способностью стало возможным благодаря хлорангидриду акриловой кислоты [116], который полимеризуется в полимерный хлорангидрид. Как и следовало ожидать, он чувствителен к гидроксилсодержащим соединениям и аминам и поэтому может быть получен и использован лишь в безводной среде. Работать с ним можно только в сухом шкафу. Гомополимеризация хлорангидрида акриловой кислоты проходит довольно трудно. Однако небольшие количества хлорангидрида акриловой кислоты могут сополимеризоваться с другими винильными мономерами [78].

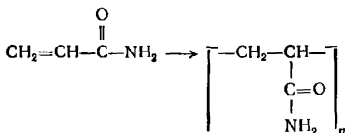
Можно провести реакции, приводящие к образованию поперечных связей, например обработку диамином, в результате которой получают нерастворимые неплавкие продукты с повышенной прочностью (см. следующий раздел).

114. Полимеризация хлорангидрида акриловой кислоты [165А]

3 мл свежеперегнанного хлорангидрида акриловой кислоты смешивают в ампуле с 3 мл чистого диоксана и 50 мл динитрила азотомасляной кислоты. Ампулу запаивают в атмосфере азота и смесь нагревают при 50° в течение 48 час. После выпаривания растворителя получают полимер хлорангидрида акриловой кислоты с молекулярным весом около 36 000. Выход 84%.

Акриламид подвергается винильной полимеризации с свободно-радикальными инициаторами с образованием карбоцепного полимера (см. гл. 3, методика 29 для полимеризации акриламида, по Михаэлю). Получение водорастворимых полимеров в водной системе описывается ниже.

115. Полимеризация акриламида в растворе [20А]



Акриламид токсичен — при работе с ним необходимо соблюдать осторожность!

В 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода газа, термометром и холодильником, загружают 51,8 г акриламида (см. гл. 3, синтез № 29, методику очистки) и 414,7 г дистиллированной воды. Раствор акриламида перемешивают и нагревают до 68° в быстром токе двуокиси углерода. Затем добавляют 7,7 г изопропилового спирта и 0,096 г персульфата калия. Температуру реакции поднимают до 75—80° и поддерживают на этом уровне при помощи бани в течение 2 час. Продукт получают в виде прозрачного бесцветного раствора, имеющего очень высокую вязкость. Полимер можно осадить в метаноле, хорошо промыть и высушить в вакууме при 50°. Логарифмическая приведенная вязкость около 1,0 (1 н. раствор нитрата натрия при 30° и концентрация полимера 0,5%).

Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса выражается уравнением

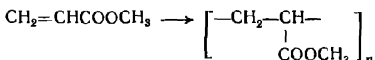
$$[\eta] = 3,73 \cdot 10^{-4} M^{0,66},$$

где M — средневесовой молекулярный вес.

Полимеризация эфиров акриловой кислоты осуществляется легко. Акрилаты образуют твердые стекло-видные материалы, аналогичные метакрилатам, но с худшими свойствами. По этой причине метакриловые эфиры более предпочтительны для получения прозрачных пластичных материалов.

Полимеризация метилакрилата является типичной для получения полимеров из эфиров акриловой кислоты. Получено и описано в литературе большое число полиакрилатов [119].

116. Полимеризация метилакрилата [119]



В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 400 мл воды, 2 г тритона 720*, который представляет собой алкиларилэфирсульфонат, 2—4 г пасты тергитола**, состоящего из 2-метил-7-этилдецил-4-сульфата натрия и 0,01 г персульфата аммония. Раствор медленно перемешивают и добавляют 200 г перегнанного метилакрилата. Чтобы вызвать полимеризацию, можно нагреть реакционную смесь. Если полимеризация не начинается в течение 10 мин после начала кипения с обратным холодильником, добавляют еще персульфат аммония. Необходимость вводить избыточное количество катализатора свидетельствует о недостаточной чистоте мономера. Начавшись, полимеризация обычно идет со скоростью, достаточной для того, чтобы вызвать кипение без дополнительного нагревания в течение 15—30 мин. Через 30 мин смесь нагревают до температуры кипения, затем температуру поднимают до 95°, при этой температуре можно считать полимеризацию завершенной. Полученную эмульсию полимера обрабатывают водяным паром 15—30 мин для удаления избытка мономера и немедленно переносят в двойной объем горячего 5%-ного раствора хлористого натрия. Полимер осаждается в виде отдельных частичек, которые отфильтровывают, промывают горячей водой для освобождения от соли и сушат на воздухе. Выход достаточно высок во всех случаях.

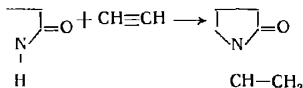
Высшие алкилакрилаты можно полимеризовать по рецепту, аналогичному описанному в предыдущей методике.

Свойства всей серии таких эфиров описаны Масто и Финшером [119].

* Торговая марка фирмы Rohm and Haas.

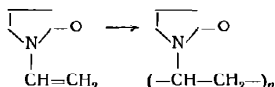
** Торговая марка фирмы Union Carbide Corporation.

Ряд N-виниллактамов получен взаимодействием ацетилена с лактамом. Наиболее важным из них является N-винилпирролидон [68, 153, 166, 188].



Этот мономер легко полимеризуется в присутствии большинства свободно-радикальных инициаторов в различных условиях с образованием водорастворимого полимера. Полимер успешно используется как заменитель плазмы крови.

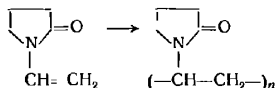
117. Полимеризация N-винилпирролидона [68, 153, 166, 188]



Смесь 30 г перегнанного N-винилпирролидона и раствор 40 г нейтрального сульфата калия в 200 мл воды энергично перемешивают в атмосфере азота 24 часа при 35—40°.

В конце этого периода продукт полимеризации, представляющий собой вязкий раствор, декантируют в чашку и выпаривают на паровой бане при перемешивании в токе сухого воздуха или азота. Поливинилпирролидон получают с хорошим выходом в виде прозрачных роговидных частиц, смешанных с солями калия. Его растворяют в воде и получают вязкий раствор. Полимер может быть очищен от солей калия экстракцией спиртом или диализом водного раствора, например в целлофановом мешке в проточной воде.

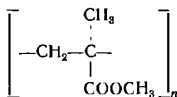
118. Полимеризация винилпирролидона с перекисью водорода [68, 153, 166, 188]



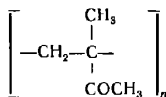
В 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещают 60 г винилпирролидона, 140 мл воды, 2 мл 30%-ной перекиси водорода и 1 мл концентрированного водного

аммиака. Смесь слегка перемешивают и выдерживают при температуре 50° в атмосфере азота около 8 час. Очень вязкий раствор вытравляют в чашку и выпаривают. Прозрачный чистый продукт, полученный после полного высушивания, размельчают; образуется тонкий белый гигроскопичный порошок, который необходимо хранить в безводных условиях. Порошок можно снова растворить в небольшом объеме воды и получить вязкий раствор.

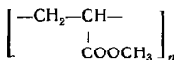
Ненасыщенные кетоны легко полимеризуются с перекисными инициаторами. Метилвинилкетон и метил-изопропенилкетон дают продукты, аналогичные по структуре полиметилакрилату и полиметилметакрилату:



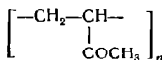
Полиметилметакрилат



Полиметил-изопропенилкетон



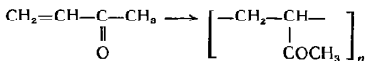
Полиметилакрилат



Полиметилвинилкетон

Однако они обладают худшими свойствами по сравнению с акрилатами, поэтому не нашли широкого применения.

119. Полимеризация метилвинилкетона [54]



В 1-литровую трехгорлую колбу или металлический сосуд, снабженный холодильником, трубкой для ввода азота и механической мешалкой, помещают 100 г свежеперегнанного метилвинилкетона и 100 мл этилацетата. Затем добавляют 5 г перекиси бензоила и смесь перемешивают 3 часа при температуре 75° на водяной бане.

Примерно 95—100% мономера превращаются в полимер. Полимер, растворенный в этилацетате, можно осадить таким нерастворителем, как циклогексан, при перемешивании в высокоскоростном смесителе. По другому способу полимер выделяют посредством обычного выпаривания растворителя. В последнем случае продукт представляет собой прозрачную твердую бесцветную плитку полимера.

1. ДРУГИЕ МОНОМЕРЫ

Легко представить себе, что из любого замещенного этилена $R-CH=CH_2$ можно получить полимер; чаще всего свободно-радикальной винильной полимеризацией. Получено много других мономеров и полимеров, но они недостаточно полно охарактеризованы. В табл. 13 перечислены мономеры, представляющие определенный интерес, особенно для сополимеризации с целью модификации физических или химических свойств гомополимеров.

Таблица 13

Название	Структура	Литература
Винилизоцианат	$CH_2=CH-NCO$	49, 50, 96
Нитроэтилен	$CH_2=CH-NO_2$	99, 189
Винилазид	$CH_2=CH-N_3$	72, 190
Винилсульфонилфторид	$CH_2=CHSO_2F$	81
Винилсульфонилхлорид	$CH_2=CHSO_2Cl$	100, 171
Винилсульфоновая кислота	$CH_2=CHSO_3H$	20, 87, 100
Бутилвинилсульфон	$CH_2=CHSO_2C_4H_9$	149
Винилтриэтоксисилан	$CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$	128
Этилвинилсульфоксид	$CH_2=CH-SO-C_2H_5$	164, 181
Этилвинилсульфон	$CH_2=CH-SO_2C_2H_5$	164, 181
Акролен	$CH_2=CH-CHO$	160, 161

IV. СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1,1-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНОВ

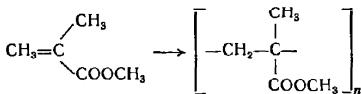
Число 1,1-дизамещенных этиленов, из которых получены полимеры в присутствии свободных радикалов, меньше числа монозамещенных этиленов, пригодных для этой цели, но в этой группе найдены некоторые очень важные гомополимеры.

Методики получения полимеров в основном те же; будут рассмотрены следующие представители полимеров: полиметилметакрилат и высшие эфиры, полиме-

тил- α -хлоракрилат, поли(α -метакрилонитрил), поли(α -хлоракрилонитрил), поливинилиденхлорид.

По-видимому, наиболее важным мономером этой группы является метилметакрилат, на основе которого налажено производство люсита* и плексигласса**, а также многочисленных акриловых покровных композиций. Мономер легко полимеризуется с образованием прозрачного бесцветного полимера. Возможна полимеризация в блоке, в суспензии и в эмульсии [56, 176].

120. Суспензионная полимеризация метилметакрилата



Смесь из 200 г свежспергнанного метилметакрилата с 2,5 г динитрила азонизомасляной кислоты, 40 мл 5%-ного водного раствора полиметакриловой кислоты, 20 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 400 мл воды помещают в 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную трубкой для ввода азота, эффективной мешалкой, термометром и обратным холодильником, подогреваемую на водяной бане. Реакционную смесь энергично перемешивают и нагревают до кипения в атмосфере азота. Начальная температура кипения около 82°. По мере течения полимеризации температура поднимается до 93°. При этой температуре полимеризация в основном завершается. Полиметилметакрилат в виде гранул отфильтровывают, промывают водой и сушат. Общая продолжительность полимеризации составляет примерно 20 мин.

Полимеризацию можно проводить и без инициатора. Это пример не настоящей термической полимеризации, а полимеризации, вызванной случайными примесями. Хорошо очищенный мономер в этих условиях не полимеризуется.

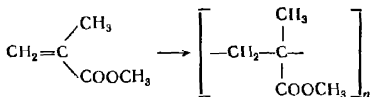
В 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную холодильником и мешалкой, помещают 100 г метилметакрилата и 200 мл воды, содержащей около 4 г поливинилового спирта в качестве диспергирующего агента. Смесь энергично перемешивают и нагревают при 80° примерно 40 мин. В дальнейшем температура внутри колбы начинает подниматься и достигает 85°. Смесь охлаждают до 60° прибавлением холодной воды в колбу. Гранулы полимера отделяют, промывают водой и сушат при 100°. Из полиметилметакрилата можно получать изделия литьем.

* Торговая марка для акриловых смол фирмы Дюпон.

** Торговая марка для акриловых смол фирмы Rohm and Haas.

Метилметакрилат можно безопасно полимеризовать в блоке в мягких условиях. Этим способом можно отливать изделия непосредственно в условиях полимеризации при 40°.

121. Полимеризация Метилметакрилата в блоке [94]

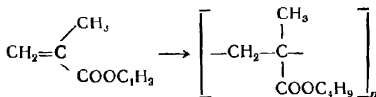


Свежеперегнаный метилметакрилат (100 г) смешивают с 3 г высокомолекулярного полиметилметакрилатного загустителя, 0,007 г метакриловой кислоты и 0,05 г динитрила азонизомасляной кислоты. Вязкую смесь выдерживают при 40°. В этих условиях смесь полимеризуется примерно за 25—30 час в прозрачный твердый блок, имеющий форму содержащего его сосуда. Например, вязкую смесь заливают между двумя стеклянными пластинами, разделенными упругой прокладкой. Если залитую форму выдержать в печи при температуре 40°, как описано ранее, в течение 25—30 час, получают чистый лист полиметилметакрилата. Его отделяют от стеклянных пластин, повышая температуру до 95°.

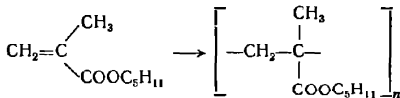
Полиметилметакрилат имеет температуру размягчения, по Вика (см. гл. 2), около 120°. Изделие можно покрыть слоем полиметилметакрилата с использованием техники, описанной для полистирола (методика № 85).

Этерифицируя метакриловую кислоту другими спиртами, можно получить полимеры с различными температурами размягчения.

122. Полимеризация *n*-бутилметакрилата



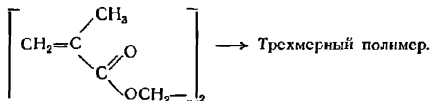
Этот мономер можно полимеризовать точно так же, как метилметакрилат. Полимер твердый, но температура размягчения его 30° [56, 176].

123. Полимеризация *n*-амилметакрилата

Этот мономер полимеризуют так же, как предыдущие мономеры

Поли(*n*-амилметакрилат) является эластомером с температурой размягчения ниже комнатной [56, 176].

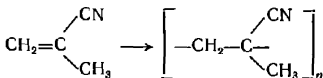
124. Полимеризация гликольдиметакрилата



Гликольдиметакрилат очищают перед применением перегонкой при 84°/1 мм. Его можно полимеризовать так же, как описанные выше метакриловые эфиры. Однако продукт совершенно нерастворим и неплавок. Мономер используют для зубных пломб, причем полимеризация осуществляется непосредственно при пломбировании.

Нитрил α -метакриловой кислоты, метакрилонитрил полимеризуется по свободно-радикальному механизму. Продукт полимеризации размягчается при более низкой температуре, чем полиакрилонитрил, и, следовательно, может формоваться, хотя при формовании и меняет окраску.

125. Полимеризация нитрила метакриловой кислоты [170]



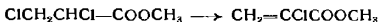
Смесь 100 г свежеперегнанного метакрилонитрила, 300 мл воды, 0,5 г моющего средства дюпонол ME* и 0,5 г персульфата калия

* Торговая марка поверхностноактивного вещества фирмы Дюпон.

помещают в стеклянную ампулу или бомбу из нержавеющей стали. Смесь выдерживают при 50° в течение 24 час, при этом сосуд встряхивают или покачивают для перемешивания реакционной смеси. В конце этого периода температуру поднимают до 85° и нагревают еще 4 часа. Получают устойчивый белый латекс полимера с 90%-ным выходом. Полимер выделяют из раствора по обычной методике. Он может быть заморожен или осажден прибавлением органического растворителя или электролита. Полученный описанным способом сухой полимер бесцветен, может формоваться и давать пленки при температуре 135—155° и давлении 105—210 ат.

Метил- α -хлоракрилат и α -хлоракрилонитрил легко полимеризуются. Продукты полимеризации плавятся при более высокой температуре, но они менее термостойки по сравнению с метильными аналогами.

126. Синтез метил- α -хлоракрилата [149]

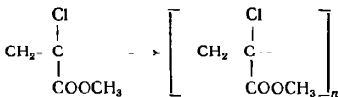


Предупреждение! Метил- α -хлоракрилат — сильный лакриматор.

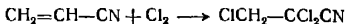
Метил- α,β -дихлорпропионат получается в результате присоединения хлора к метилакрилату. 100 г метил- α,β -дихлорпропионата смешивают с 35 г концентрированной серной кислоты и получают прозрачный раствор.

Раствор осторожно нагревают в перегонном аппарате без фракционирования при температуре 80—150°. В ходе этого нагревания выделяется хлористый водород и перегоняется метил- α -хлоракрилат. Продукт промывают разбавленной щелочью, затем водой и сушат. Его фракционируют на эффективной колонке, т. кип. 57—59°/55 мм. Мономер полимеризуется легче, чем метилметакрилат [113, 115].

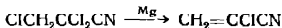
127. Полимеризация метил- α -хлоракрилата



Этот мономер можно полимеризовать тем же методом, что и метилметакрилат (см. методики № 121 и 122). Полимер имеет тенденцию к окрашиванию при литье, но он более устойчив к поверхностным повреждениям и имеет температуру размягчения примерно на 40° выше, чем соответствующий полимер метакрилата.

128. Синтез нитрила α, α, β -трихлорпропионовой кислоты [110]

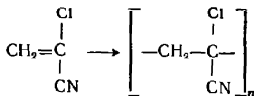
В 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и трубкой для ввода газа и охлаждаемую в бане со смесью льда и воды, загружают 265 г акрилонитрила, содержащего небольшие количества гидрохинона. Хлор медленно барботируют через акрилонитрил при внешнем охлаждении, пока количество поглощенного хлора составит 419 г. Этот хлорированный продукт перегоняют при 30 мм и получают 560 г вещества с т. кип. 70—75°. Продукт очищают повторной перегонкой (т. кип. 80—81°/63 мм). Однако для последующего эксперимента годен однократно перегнанный продукт.

129. Синтез α -хлоракрилонитрила [38]

Дегалоилирующий агент готовят в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и холодильником, следующим образом: в колбу помещают 29 г металлического магния и 51 г иода, растворенного в 350 мл бутилового эфира, содержащего 0,5—1 г гидрохинона. После исчезновения иодной окраски смесь нагревают на масляной бане при 150° и в течение 30—40 мин по каплям добавляют нитрил α, α, β -трихлорпропионовой кислоты. Все это время смесь энергично перемешивают. Имеет место экзотермическая реакция с отгонкой низкокипящих продуктов вместе с бутиловым эфиром.

Перемешивание и нагревание продолжают после прибавления всего количества нитрила трихлорпропионовой кислоты до тех пор, пока не получат примерно 250 мл дистиллата. Его встряхивают с ртутью для удаления свободного иода, затем фракционируют. Получают около 20 г α -хлоракрилонитрила с т. кип. 85—88°.

Перед полимеризацией α -хлоракрилонитрил необходимо снова перегнать. Коэффициент преломления, по литературным данным, равен 1,4205 при 32°.

130. Полимеризация α -хлоракрилонитрила [36]

Смесь 109 г свежеперегнанного хлоракрилонитрила, 300 г обезгаженной дистиллированной воды, 1 г персульфата аммония, 2 г метабисульфата натрия, 0,6 г желатина и 0,72 г фосфата натрия

помещают в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и холодильником. Смесь перемешивают при 55° в течение 24 час.

Суспензию охлаждают при комнатной температуре, полимер в виде тонкого белого порошка отфильтровывают и получают 100 г поли- α -хлоракрилонитрила.

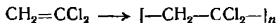
Можно получить сополимеры α -хлоракрилонитрила с диэтиловым эфиром малеиновой кислоты, винилхлоридом, этилакрилатом, метилметакрилатом, стиролом и т. д. Гомополимер можно приготовить в виде вязкого раствора [37], пригодного для прядения или литья, в растворителе, состоящем из 40 ч. нитрометана, 1,2 ч. воды и 12 ч. фенола.

Винилиденхлорид является низкокипящей (32°) легко полимеризующейся жидкостью. Полимеризация в блоке может быть проведена при 40—50° в запаянных ампулах, но в небольших масштабах, так как вследствие плохого отвода тепла реакция может выйти из-под контроля.

Лучше полимеризовать винилиденхлорид в эмульсии. Полимер способен формоваться, но температура формования довольно высока (около 200°) и вследствие этого имеет место частичное разложение полимера. Винилиденхлорид часто применяется для сополимеризации. Некоторые из сополимеров описаны в следующем разделе.

Предупреждение! Мономер винилиденхлорида в контакте с воздухом способен образовывать перекиси и фосген. Эта смесь при нагревании может взрываться [151]. При работе с мономером необходимо хорошо ознакомиться с техникой безопасности [61].

131. Полимеризация винилиденхлорида [35]



В 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную трубкой для ввода азота, обратным холодильником и мешалкой, помещают 100 г чистого винилиденхлорида, 300 мл водного раствора, содержащего 3 г персульфата аммония, 1 г едкого натра, 1,5 г тиосульфата натрия и 3 г моющего средства (натрийалкилсульфат). Воздух из реакционного сосуда вытесняют азотом и температуру при перемешивании поддерживают равной 30°.

Через 6 час полимеризация в основном заканчивается и получают латекс полимера. Его выгружают из сосуда, полимер осаждают насыщенным раствором соли (100—150 мл) при перемешивании. Выделяется легко фильтруемый рассыпчатый белый порошок, который промывают водой и сушат. Выход составляет около 85 г.

С учетом низкой температуры кипения винилиденхлорида (32°) применяют не промывку азотом, а создают в сосуде небольшое давление азота. При желании для полимеризации можно использовать бутылки, выдерживающие давление.

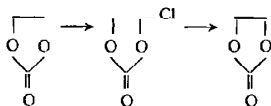
V. СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДРУГИХ ДИ-, ТРИ- И ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ОЛЕФИНОВ

В противоположность моно- и 1,1-дизамещенным олефинам, способным к полимеризации по свободно-радикальному механизму, имеется лишь очень немного 1,2-дизамещенных олефинов, образующих полимеры. Интересно отметить, что большинство легко полимеризуемых 1,2-дизамещенных олефинов (включая те, которые полимеризуются по другим механизмам, см. ацетилфтилен) являются пятичленными циклическими соединениями.

В качестве наиболее интересного 1,2-олефина следует назвать виниленкарбонат, впервые описанный в литературе Ньюманом и Эддором [142, 143]. Его получают хлорированием этиленкарбоната с последующим дегидрохлорированием.

Полимеризацию инициируют перекисью бензоила [67, 142, 143] или азосоединениями [67, 179]. При получении полимера весьма существенно, чтобы мономер был очень чистым. Требуется термическая обработка [179], но лучше применять обработку борогидридом натрия [67].

132. Синтез виниленкарбоната [67]



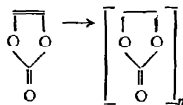
Виниленкарбонат в основном готовят по методу, описанному Ньюманом и Эддором [142, 143]. Однако лучше разбавлять этиленкарбонат четыреххлористым углеродом и хлорировать 5—10 час при облучении светом.

Мономер дегидрохлорируют триэтиламином, как указано в оригинальной работе, и сырой продукт перегоняют на эффективной

ректификационной колонке. Он кипит при 162° при атмосферном давлении.

Для очистки винилкарбоната его обрабатывают 1% (по весу) борогидридом натрия и нагревают с обратным холодильником до кипения в течение 1 часа при давлении 35 мм. При этом давлении температура кипения около 75° . Затем мономер перегоняют без дальнейшего фракционирования и при необходимости обрабатывают дополнительным количеством борогидрида натрия. Очищенный мономер можно хранить при комнатной температуре несколько дней без ингибитора. Если мономер предварительно не очистить, как описано выше, он темнеет при действии света и не всегда образует полимер.

133. Полимеризация винилкарбоната [67]

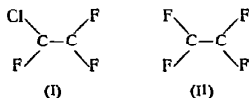


Мономер (25 мл) помещают в ампулу с 50—75 мг динитрита азотомасляной кислоты. Ампулу трижды вакуумируют и промывают азотом поочередно и запаивают в вакууме. Ампулу выдерживают при 60° 16 час, затем открывают и извлекают полимер, который обрабатывают спиртом для удаления непрореагировавшего мономера. Выход полимера в этих условиях составляет 67—69%; логарифмическая приведенная вязкость должна быть больше 3,0 (0,5%-ный раствор в диметилформамиде). Раствор нужно готовить при комнатной температуре, так как в горячем растворителе происходит частичное разложение.

Полимер имеет хороший цвет и высокий молекулярный вес, что видно из высокой вязкости растворов. Из растворов полимера в диметилформамиде можно отлить прочные прозрачные пленки. Эти пленки издают характерный «металлический» звук при встряхивании в руках. Полимер начинает сильно менять окраску при 250° . Он растворим в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, этиленкарбонате и ацетоне, содержащем небольшие количества диметилформамида.

Другие 1,2-дизамещенные мономеры аналогичной структуры могут в некоторых случаях полимеризоваться или по крайней мере сополимеризоваться. К ним относятся N-замещенные маленимиды [25, 34, 79] и малеиновый ангидрид [183]. Кроме того, нециклический нитрил малеиновой кислоты также способен образовывать сополимеры [136].

Из тетразамещенных мономеров, способных полимеризоваться с удовлетворительным выходом, можно назвать хлортрифторэтилен (I) [72, 99, 165] и тетрафторэтилен (II) [102, 148, 157]:



Эти соединения полимеризуются только под давлением и очень опасны в обращении. Поэтому полимеризацию можно проводить только с учетом всех особенностей этих веществ. Оба полимера нашли применение и являются технически доступными. Тефлон — торговая марка фирмы Дюпон для фторсодержащих смол, включая полимеры тетрафторэтилена. Kel-F — фирменное название (Minnesota Mining and Manufacturing Co) для полихлортрифторэтилена.

VI. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Катионная полимеризация винильных соединений не получила столь универсального применения, как свободно-радикальная полимеризация.

Растущая цепь имеет концевой ион карбония вместе с его противоионом, и полимеризация обычно протекает гораздо быстрее и энергичнее. Катионная полимеризация, как правило, проводится при низких температурах для подавления нежелательных обрывающих цепь побочных реакций.

Выбор растворителя, концентрации катализатора, сокатализатора и т. д. чрезвычайно важен. Существенно, конечно, чтобы выбранный растворитель был совершенно инертен в отношении сильных апротонных кислот.

Теоретические основы общего катионного катализа широко освещены в литературе [12].

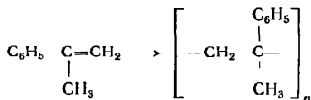
Приводимые ниже примеры иллюстрируют применение нескольких различных способов для полимеризации некоторых винильных соединений. Следует отметить,

что эти методики сильно отличаются от используемых при полимеризации винильных соединений по свободно-радикальному механизму.

Одним из немногих мономеров, удовлетворительно полимеризующихся как по катионному, так и по свободно-радикальному механизму, является стирол, хотя при катионной полимеризации значительно труднее получить продукт столь высокого молекулярного веса, как при свободно-радикальной полимеризации.

Введение в стирол метильной группы в α -положение приводит к получению мономера, который легко полимеризуется типичными катионными катализаторами. Чтобы получить продукт с высоким молекулярным весом, все операции нужно проводить при низкой температуре. Например, Хершбергер, Рейд и Хейлигман полимеризовали α -метилстирол в хлористом этиле при -130° по описываемой ниже методике.

134. Катионная полимеризация α -метилстирола [36]



Мономер должен быть тщательно очищен от возможных продуктов окисления, таких, как формальдегид или ацетофенон, поэтому его следует перегонять непосредственно перед применением.

α -Метилстирол может содержать также небольшое количество кумола, который способен действовать как передатчик цепи. Растворитель, хлористый этил, очищают, пропуская через силикагель. Реакционный сосуд, использованный авторами, был выполнен из меди и состоял из простого сборника, защищенного от воздуха и влаги, который можно было погружать в жидкий азот для охлаждения (рис. 47). При желании в него можно внести усовершенствования. В реактор загружают смесь α -метилстирола, разбавленного этилхлоридом в соотношении 14 ч. растворителя на 1 ч. мономера. Смесь охлаждают, пока температура в реакторе не достигнет примерно -130° , и добавляют раствор катализатора (1%-ный раствор безводного хлорида алюминия в хлористом этиле). Количество катализатора составляет примерно 1 г на каждые 200 г получаемого полимера. Выход полимера должен быть 80–90%. Трубка, используемая для ввода катализатора в смесь мономер—растворитель, не должна достигать поверхности жидкости, иначе она будет забиваться полимером. После завершения полимеризации катализатор

разрушают прибавлением спирта, а растворитель выпаривают. Полимер выделяют обработкой паром для удаления непрореагировавшего мономера и растворителя и сушат. Полимер представляет собой прозрачный относительно твердый продукт с температурой плавления несколько выше 200° .

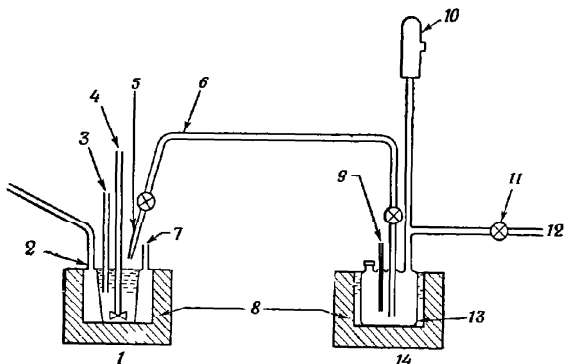


Рис. 47. Катионная полимеризация α -метилстирола.

1 — реактор (медная обечайка); 2 — вход жидкого азота; 3 — термометр; 4 — мешалка; 5 — впрыскивание катализатора; 6 — изолированная медная капиллярная трубка; 7 — вывод азота; 8 — теплоизоляция (вата); 9 — кармашек для термометра; 10 — предохранительный клапан; 11 — редуктор давления; 12 — вход азота под давлением; 13 — смесь сухого льда со спиртом; 14 — сосуд для катализатора.

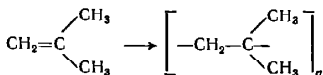
α -Метилстирол может сополимеризоваться с изобутиленом с образованием каучукоподобных продуктов. Однако они имеют мало преимуществ перед соответствующими производными стирола.

По-видимому, наиболее важным мономером, полимеризация которого осуществляется в промышленном масштабе катионными катализаторами, является изобутилен. Он полимеризуется очень легко при низких температурах с образованием сравнительно мягких каучукоподобных полимеров с большим молекулярным весом. Изобутилен не полимеризуется в присутствии свободно-радикальных инициаторов. Однако катионная полимеризация тщательно очищенного мономера может развиваться настолько бурно, что возможен взрыв,

поэтому особенно важно замедлить реакцию применением низкокипящих разбавителей типа хлористого этила или этилена.

Ниже приведены типичные методы полимеризации изобутилена с катионными катализаторами.

135. Катионная полимеризация изобутилена



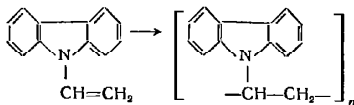
Смесь 100 г изобутилена с 50 г сухого льда перемешивают при -80° и вводят примерно 0,5 ч. газообразного фтористого бора. Полимеризация начинается почти сразу; теплота реакции отводится сухим льдом, присутствующим в реакционном сосуде.

Продукт представляет собой высокомолекулярный прозрачный нелипкий эластичный материал. Очевидно, что применение этого метода требует, чтобы сухой лед не содержал следов влаги, так как влага снижает активность катализатора [135].

Лучшим способом [137] отвода тепла и замедления слишком бурно протекающей реакции является использование низкокипящих разбавителей. Например, смесь 20 ч. чистого изобутилена и 70 ч. этана (т. кип. -88°) или этилена (т. кип. -104°) охлаждают в сосуде Дьюара жидким азотом (-196°) и добавляют 0,2 ч. фтористого бора. Полимеризация происходит быстро, и продукт имеет высокий молекулярный вес. Смесь полимера и растворителей нагревают до комнатной температуры и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 50° . Продукт представляет собой прозрачный каучукоподобный пластик.

Двумя другими мономерами, полимеризующимися апротонными кислотами, являются N-винилкарбазол и аценафтилен. Ниже приведены методики получения полимеров из этих мономеров.

136. Полимеризация N-винилкарбазола [152, 159]



50 г свежеперегнанного N-винилкарбазола и 150 мл хлористого метилена в 1-литровой трехгорлой колбе, снабженной мешалкой

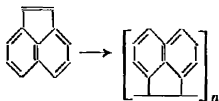
и вводной и выводной трубками, охлаждают сухим льдом до -50° в отсутствие атмосферной влаги, что достигается посредством осушительных трубок. Раствор быстро перемешивают и добавляют 0,1 мл эфирата фтористого бора, который вводят с помощью шприца через вводную трубку, закрытую резиновой мембраной или резиновой пробкой (см. гл. 2). Полимеризация начинается почти мгновенно, и температура реакционной смеси быстро поднимается. Примерно через 5 мин гелеподобную реакционную смесь обрабатывают 1 мл концентрированного водного аммиака для нейтрализации катализатора и полимерный раствор коагулируют перемешиванием с метанолом в высокоскоростном смесителе. Полимер отфильтровывают и получают белую массу; выход около 80—85%.

Процесс можно осуществлять при комнатной или даже при повышенной температуре, но в этих условиях всегда получают полимер более низкого молекулярного веса. Применение других растворителей — типа толуола, четыреххлористого углерода и т. д. — также приводит к получению продукта с более низким молекулярным весом, поскольку все эти растворители хуже хлористого метилена.

Полимеризация N-винилкарбазола может проходить в самых разнообразных условиях. Например, тщательно очищенный мономер можно нагревать без катализатора при температурах $85-120^\circ$, и при этом получают почти бесцветный прозрачный продукт, по внешнему виду напоминающий полистирол. Необходимо еще раз подчеркнуть, что очень большое значение имеет чистота мономера, иначе получить продукт высокого молекулярного веса невозможно. Мономер должен быть перегнан или перекристаллизован из таких растворителей, как метанол или циклогексан. Поливинилкарбазол можно формовать при температурах $210-270^\circ$ в прозрачные жесткие листы. Полимер растворим в хлороформе, трихлорэтилене, ароматических углеводородах и т. д.

Полимер имеет превосходные диэлектрические свойства, но не нашел широкого применения в этой области, главным образом вследствие высокой стоимости мономера.

137. Полимеризация аценафтилена [125]



Раствор 9 г углеводорода в эфире, приготовленный при -50° , быстро обрабатывают газообразным фтористым бором. Раствору дают нагреться до 25° . Через 4 часа осадок полимера отфильтровывают, растворяют в бензоле и пересаживают метанолом. Полимер имеет молекулярный вес порядка 183 000—341 000.

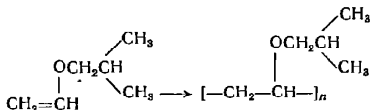
Полимеризация может быть проведена также пропусканием через раствор 50 г аценафтилена в 140 мл хлорбензола при температурах от -50 до -20° очень медленного тока газообразного

фтористого бора в течение ~ 30 мин. Полимер получают осажждением из хлорбензола спиртом. Его растворяют в бензоле и пересаждают метанолом. Получают полимер очень высокого молекулярного веса с выходом около 37 г.

Другим классом винильных соединений, как правило, способных к катионной полимеризации, являются виниловые эфиры. Одним из наиболее важных из них является винилизобутиловый эфир. Этот мономер можно полимеризовать двумя способами: либо при очень низких температурах, либо при относительно высоких температурах. Полимеры, полученные при низких температурах, в отличие от полимеров, полученных при высоких температурах, имеют стереорегулярную структуру [140, 162], аналогично изотактическим полиуглеводородам, которые будут описаны ниже.

Стереорегулярный полимер кристалличен, способен к ориентации, дает диаграмму, типичную для волокна, тогда как нестереорегулярный полимер некристалличен и эластичен.

138. Катионная полимеризация винилизобутилового эфира при низких температурах [162]



Мономер винилизобутилового эфира нужно промыть не менее пяти раз большими количествами дистиллированной воды, высушить, затем перегнать на ректификационной колонке. Чистый эфир кипит при 80° . Полимеризация может проходить очень бурно, поэтому ее нельзя проводить в больших масштабах. Если имеется выбор, то лучше применить трехгорлую удлиненную колбу (рис. 48), а не круглодонную, так как в этом случае охлаждение содержимого колбы происходит более эффективно. Реакционный сосуд снабжают мешалкой и охлаждают смесью ацетона и сухого льда. Сосуд заполняют азотом, не содержащим кислорода, конденсируют в него примерно 40 мл пропана и добавляют 10 мл винилизобутилового эфира. Смесью перемешивают при -70° и добавляют три капли перегнанного эфирата фтористого бора. Полимеризация начинается в гетерогенной системе у поверхности нерастворимых капель катализатора. Примерно через 30 мин добавляют еще три капли катализатора и продолжают полимеризацию еще 90 мин. Дают возмож-

ность реакционной смеси нагреться до комнатной температуры, испариться пропану и избытку мономера. Получают белый твердый продукт с выходом 57—60% и логарифмической приведенной вязкостью около 1,5 (0,1%-ный раствор в толуоле). Полимер, по данным рентгеновских исследований, кристалличен, температура плавления 90°. Он может быть отпрессован в каучукоподобную плотную пленку.

Кристалличность поливинилизобутилового эфира увеличивается при проведении полимеризации при пониженных температурах или сводится до нуля проведением реакции при более высоких температурах или использованием мгновенной полимеризации, которая применялась в Германии для получения этого полимера. Методика мгновенной полимеризации винилизобутилового эфира описана ниже.

Жидкий пропан (30 мл) конденсируют в подходящий сосуд, снабженный холодильником и охлаждаемый сухим льдом, после чего доводят пропан до кипения. Фтористый бор диспергируют в жидком пропане, создавая концентрацию не ниже 0,01%. Дисперсию катализатора быстро смешивают с 10 мл винилизобутилового эфира, очищенного, как описано выше, в 20 мл пропане. Перед смешиванием оба раствора охлаждают до -69 — -70° . Реакция происходит почти мгновенно и выделяется газообразный пропан за счет теплоты реакции. При испарении пропана выпадает белый полимер. Это довольно клейкий каучукоподобный материал, из которого нельзя получить высококачественные пленки. Рентгеновские исследования показывают, что материал не кристалличен.

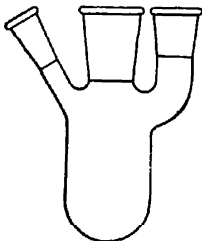


Рис. 48. Сосуд для проведения экзотермической реакции полимеризации.

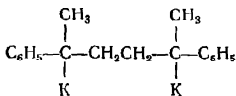
Интересна полимеризация винилизобутилового эфира при относительно низких температурах с образованием изотактического полиэфира, так как это катионная полимеризация, протекающая при относительно небольшой скорости по сравнению с обычной катионной винильной полимеризацией. Изучение полимеризации при низкой температуре показывает, что полимерная цепь растет, по-видимому, на поверхности замороженных частичек катализатора—эфирата фтористого бора.

В подтверждение этого в ходе дискуссии по механизму этой полимеризации [140, 162] были приведены убедительные доказательства.

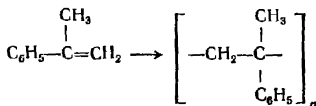
VII. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Наименее изученный тип катализатора винильной полимеризации — анионное инициирование, полагая, что координационный катализ (см. следующие разделы) не является анионным по своей природе. В этой области, однако, известно несколько довольно интересных примеров.

Полимеризация свободными щелочными металлами относится к этой категории, так как в данном случае свободно-радикальный рост цепи, по-видимому, не имеет места, о чем свидетельствует полимеризация α -метилстирола металлическим калием. Инициатором, по-видимому, является



139. Полимеризация α -метилстирола металлическим калием [187]



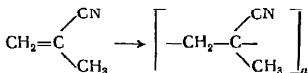
В стеклянную ампулу объемом не менее 150 мл помещают 72,5 г свежеперегнанного α -метилстирола и 2 г металлического калия (*опасно!*) в виде проволоки или шариков. Ампулу запаивают в вакууме и содержимое перемешивают встряхиванием при 15° около 12 час. Индукционный период составляет примерно 7 час. за ним следует полимеризация, которая длится около 7 час. Реакционную смесь извлекают из ампулы и вязкую жидкость отделяют от металлического калия фильтрованием. Незаполимеризовавшийся α -метилстирол удаляют из смеси нагреванием при 190°/1 мм или продуванием паром после удаления калия.

Продукт, остающийся в ампуле, представляет собой полимер α -метилстирола с логарифмической приведенной вязкостью около 0,7—0,8 (0,5%-ного раствора в толуоле при 25°).

α -Метилстирол можно полимеризовать в аналогичных условиях, используя металлический натрий, металлический литий или сплавы щелочных металлов. Реакция с металлическим натрием идет значительно медленнее, чем с калием, а литий занимает промежуточное положение.

Катализаторами для анионной полимеризации винильных соединений служат обычно соли или очень слабые основания. Классическим примером является полимеризация метакрилонитрила реактивом Гриньяра или трифенилметилнатрием, описанная Биманом [30].

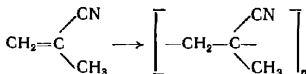
140. Полимеризация метакрилонитрила трифенилметилнатрием [30]



Трифенилметилнатрий готовят по методике, описанной в [151A], из 4,5 г трифенилметилхлорида и 0,82 г натрия, растворенного в 82 г ртути.

Раствор трифенилметилнатрия в эфире при -75° смешивают с 15 г свежеперегнанного метакрилонитрила, разбавленного 50 мл безводного эфира и предварительно охлажденного перед прибавлением к натриевому производному. При температуре -75° очень быстро образуется темно-зеленый осадок. Смеси дают возможность нагреться до комнатной температуры и избыток алкилнатрия разлагают водой или спиртом. Твердый продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полимер получают с выходом примерно 12 г; вязкость раствора относительно низкая.

141. Полимеризация метакрилонитрила натрием в жидком аммиаке [30]

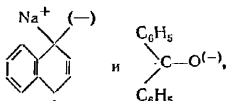


Круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником с охлаждением сухим льдом, мешалкой, трубкой для ввода газа, охлаждают в бане с сухим льдом и конденсируют в нее около 100 мл безводного жидкого аммиака. Примерно 0,4 г металлического натрия растворяют в жидком

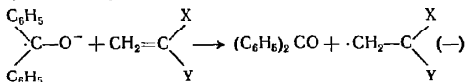
аммиаке. При этом появляется характерное для натрия, растворенного в жидком аммиаке, интенсивное синее окрашивание.

К этому раствору, температура которого поддерживается на уровне -75° , добавляют 15 г свежеперегнанного α -метакрилонитрила. Синее окрашивание почти мгновенно исчезает. Примерно через 15 мин добавляют 2 г твердого хлорида аммония для разложения присутствующих металлоорганических соединений и аммиаку дают возможность испариться. Оставшийся твердый полимер промывают водой для удаления неорганических солей, отфильтровывают и сушат. Выход полимера количественный, логарифмическая приведенная вязкость порядка 0,8 (0,5%-ный раствор в диметилформамиде при 25°).

Эффективным катализатором анионной полимеризации является натрийнафталин или натрийбензофенон



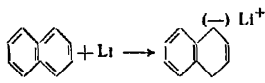
которые, будучи ион-радикалами, по-видимому, инициируют анионную полимеризацию [41, 177, 178, 184] следующим образом:



Радикалы димеризуются, и цепь растет по анионному механизму в двух направлениях до обрыва.

Катализаторы этого типа вызывают полимеризацию стирола и акрилонитрила с образованием высокомолекулярных продуктов при условии, что приняты все меры предосторожности по тщательной очистке исходных веществ.

149 Приготовление литий- и натрийнафталиновых катализаторов [167, 168]

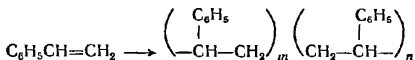


Литийнафталиновый катализатор готовят следующим образом. трехгорлую колбу подходящего размера, снабженную трубкой для

ввода газа, мешалкой, затвором и устройством для выхода инертного газа, защищенного осушительной трубкой, продувают азотом или, лучше, аргонном и наливают 50 мл тетрагидрофурана, очищенного перегонкой с литийалюминийгидридом. Затем добавляют 15 г сублимированного нафталина и в этот раствор при комнатной температуре загружают 1,5 г металлического лития кусочками или в виде дисперсии. Реакция начинается почти сразу, о чем свидетельствует появление темно-зеленой окраски литийнафталина. Реакция идет быстро, так как она экзотермична, при этом колба становится теплой наощупь; если применяют дисперсию лития, то необходимо внешнее охлаждение. После 2-часового перемешивания реакцию можно считать законченной. Для проверки отбирают пробу в 3 мл, охлаждают выливанием в метанол и титруют стандартной соляной кислотой. Приготовленный описанным выше способом раствор должен содержать примерно 1,6 эквив основания на 1 мл.

Натрийнафталин готовят аналогичным образом. Раствор также проверяют титрованием охлажденной пробы разбавленной соляной кислотой.

143. Анионная полимеризация стирола [41, 177, 178, 184]

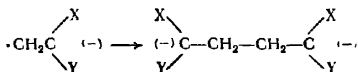


Чтобы успешно провести анионную полимеризацию стирола и получить полимер высокого молекулярного веса, необходимо, чтобы все исходные вещества были перегнаны и хранились до применения в атмосфере азота. Азот, используемый для продувки тары, в которой хранятся исходные компоненты, предварительно очищают пропуская через силикагель.

Все твердые вещества должны сушиться в эксикаторах не менее недели. Всю систему после сборки и непосредственно перед началом опыта необходимо продуть азотом и поддерживать под небольшим его давлением.

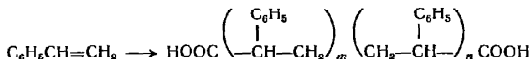
В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, трубкой для ввода азота и боковым отводом для введения реагентов, вливают 10 мл стирола, 50 мл диметилового эфира гликоля, очищенного перемешиванием с дисперсией натрия в течение нескольких часов и последующей перегонкой при атмосферном давлении в атмосфере азота. Раствор охлаждают до -70° в бане с сухим льдом и добавляют 50 мг катализатора натрийнафталина. Полимеризация идет очень быстро, и раствор приобретает ярко-красный цвет благодаря присутствию аниона стирола. Этот цвет сохраняется в течение длительного периода, если отсутствуют реакционно-способные агенты. Полимеризацию прекращают прибавлением спирта, который вызывает мгновенное исчезновение окраски. Смеси дают возможность нагреться до комнатной температуры и полимер отфильтровывают, смешивают со спиртом и сушат. Выход количественный, логарифмическая приведенная вязкость 1,0—1,5 (0,5%-ный раствор в толуоле).

Интересный пример анионной полимеризации представляют так называемые «живущие полимеры» [177]. Как было указано ранее, такой инициатор, как натрий-нафталин, образует ион-радикал из винильного мономера, который димеризуется и затем растет в обоих направлениях:



Полимер продолжает расти до истощения всего мономера; средняя длина цепи зависит от соотношения инициатора и мономера. Концы цепи остаются активными, и после прибавления дополнительного количества мономера, который может отличаться от первоначально использованного мономера, полимеризация будет продолжаться. Это простой путь получения блок-сополимеров. С другой стороны, к «живущему полимеру» можно добавить реагент, способный к реакции с металлоорганическими соединениями, например двуокись углерода, что приведет к образованию макродикарбоновой кислоты.

144. Получение полистирола с концевыми карбоксильными группами [41, 103, 177, 178, 184]



Полимеризацию проводят в трехгорлом реакционном сосуде, предпочтительно такого типа, как впервые примененный Мортонем с сотрудниками [132]. Сосуд снабжают трубками для ввода и вывода азота, мешалкой и затвором. Перед загрузкой реагентов колбу продувают азотом и наливают 250 мл очищенного тетрагидрофурана. Чтобы убедиться, что тетрагидрофуран полностью освобожден от примесей, добавляют несколько капель литийнафталинового катализатора до появления устойчивой черно-зеленой окраски металлоорганического соединения. В этот момент добавляют раствор, содержащий 21,9 *мэквив* катализаторов. Колбу погружают в баню с сухим льдом и охлаждают до температуры -77° . После этого шприцем через резиновую мембрану (см. гл. 2), вставленную в одну из горловин колбы, вносят стирол (150 *мэквив*, 13,6 г). Черно-зеленая окраска литийнафталина меняется на темно-красную,

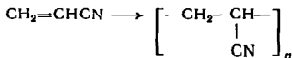
обусловленную присутствием дианиона стирола. Относительно мало-вязкому раствору дают возможность нагреться до комнатной температуры и быстро добавляют 35 г сухой твердой углекислоты. Темно-красный раствор сразу же обесцвечивается и становится значительно более вязким. После испарения всей твердой углекислоты добавляют разбавленную соляную кислоту для выделения макродикарбоновой кислоты. Смесь осаждают метанолом, твердую фазу отфильтровывают, несколько раз промывают водой и спиртом до освобождения от солей и минеральной кислоты. Полимер сушат в течение ночи в печи при 80°. Выход составляет примерно 90%. Исходя из предложенного соотношения компонентов, степень полимеризации должна быть равна ~30. Экспериментальное значение обычно мало отличается от вычисленного. Если желательна более высокая или более низкая степень полимеризации, то это достигается изменением соотношения литийнафталина и мономера стирола при загрузке.

Вновь необходимо подчеркнуть, что в этих опытах очень важно, чтобы все стеклянное оборудование и исходные продукты не содержали загрязнений, которые могут либо дезактивировать катализатор, либо вызвать обрыв цепи.

Можно менять молекулярный вес полученного материала в довольно широком диапазоне. Бифункциональность полученного продукта почти теоретическая.

Акрилонитрил можно полимеризовать в основном по той же методике, что и описанная для стирола с натрийнафталином или натрийбензофеноном. Для полимеризации акрилонитрила в качестве реакционной среды можно использовать диметилформамид, в этом случае полученный полимер остается в растворе и в таком виде может применяться для прядения. Видоизменением этой методики анионной полимеризации является использование соли, несколько более сильной (но все еще очень слабой) кислоты, а именно цианида натрия. Эта соль в диметилформамиде при очень низких температурах действует как очень эффективный инициатор анионной полимеризации акрилонитрила.

145. Анионная полимеризация акрилонитрила [64]



Трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл снабжают мешалкой, трубкой для ввода азота и отводной трубкой. Как и в предыдущих опытах, азот должен быть высушен пропусканием

через силикагель, а система продукта азотом непосредственно перед синтезом.

В колбу помешают 60 мл свежеперегнанного диметилформамида и 10 мл акрилонитрила, перегнанного в атмосфере азота. Колбу погружают в охлаждающую баню из сухого льда и спирта, и температура понижается до -50° . Инициатор — 2 мл насыщенного раствора безводного цианида натрия в сухом диметилформамиде — быстро вводят шприцем через резиновую мембрану. Цианид натрия перед использованием хранят в вакуум-эксикаторе над силикагелем в течение нескольких дней. Насыщенный раствор этой соли в диметилформамиде содержит меньше 1 г цианида в 100 г диметилформамида.

Через несколько секунд после прибавления инициатора температура реакционной смеси быстро повышается и раствор становится таким вязким, что может подниматься вверх по стержню мешалки. Содержимое колбы перемешивают около 30 мин в охлаждающей бане. Затем добавляют 5 мл 3%-ой серной кислоты в диметилформамиде, чтобы разрушить непрореагировавший инициатор и свести кислотность смеси к значению $\text{pH} \approx 7$. Полимер выделяют высаживанием в воду или используют прямо в виде раствора. Выход количественный: логарифмическая приведенная вязкость равна 2—3 (0,5%-ый раствор в диметилформамиде при 30°).

Винилиденцианид $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ был изучен весьма подробно (например, [23, 24, 75]). Он легко полимеризуется по анионному механизму, но полимер легко деполимеризуется. Он более полезен в сополимерах, и применение его обсуждается в соответствующем разделе (см. методики № 165—168).

VIII. СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

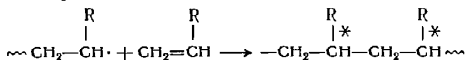
Ранее было установлено, что среди олефинов только этилен и стирол могут легко полимеризоваться радикалами, причем этилен — чаще при высоких давлениях и температуре. Установлено, что катализаторы, полученные восстановлением галогенидов переходных металлов металлоорганическими восстанавливающими агентами, полимеризуют этилен и замещенные α -олефины в высокомолекулярные кристаллические ориентированные полимеры.

В присутствии этих катализаторов [21, 22, 39, 197, 198], в настоящее время широко известных как координационные катализаторы, олефины полимеризуются при комнатной температуре и атмосферном давлении. Поэто-

му они рекомендуются для лабораторных операций небольшого масштаба, выполняемых в стеклянной аппаратуре. Полимеры обычно имеют большой молекулярный вес, иногда слишком большой для последующей переработки. В таком случае их можно подвергнуть частичному термическому разложению с целью получения продукта с такой же кристалличностью, но более низкого молекулярного веса.

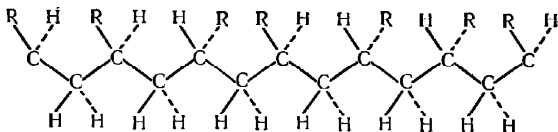
В случае олефинов с более длинной цепью, например с пропиленом, эти катализаторы обычно дают высокоплавкие продукты со стереорегулярной структурой [138, 139, 141].

При обычной полимеризации замещенного олефина новый асимметрический центр образуется по мере присоединения очередной мономерной единицы, при этом нельзя регулировать конфигурацию каждого последующего центра:



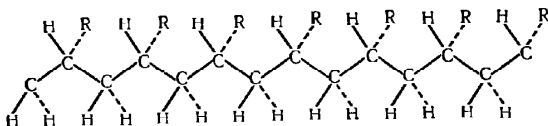
В результате имеет место совершенно беспорядочная конфигурация цепи.

Эти конфигурации можно отчетливо представить себе, если предположить, что углерод-углеродная цепь лежит на плоскости в виде растянутой зигзагообразной конформации. Если заместители в монозамещенном винильном мономере расположены беспорядочно над или под плоскостью углеродной цепи, полимер не имеет стереорегулярной структуры и называется атактическим:

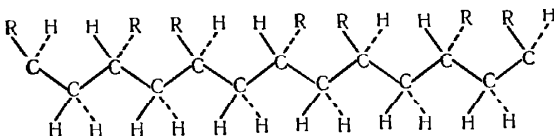


Катализаторы на основе титана по еще неясному механизму образуют стереорегулярную цепь, в которой каждый последующий асимметричный углерод имеет ту же конфигурацию, что и предыдущий.

Если все заместители расположены по одну сторону от плоскости, полимер называют *изотактическим*:



Наконец, если заместители располагаются поочередно над и под плоскостью цепи, полимер называют *синдиотактическим*:

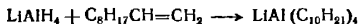


Стереорегулярность позволяет цепям кристаллизоваться, поэтому стереорегулярные полимеры заметно отличаются по свойствам от полимеров неупорядоченной структуры.

Например, полистирол, полученный по свободнорадикальному механизму, прозрачен, некристаллический и низкоплавкий, тогда как стереорегулярный полистирол мутен, подобно нейлону, кристаллический, способен к ориентации и высокоплавкий. Природа заместителя также заметно влияет на температуру плавления: чем больше объем радикала, тем выше температура плавления [47, 150]. Методы получения некоторых типов стереорегулярных полимеров приведены в нижеописанных примерах.

Стереорегулярные полимеры были описаны Натта [138, 139, 141]; в его работах рассматриваются и другие типы стереорегулярности.

146. Синтез тетрадециллитийалюминия [21, 22, 39]



Смесь тетрагидронафталина (700 мл), децена (150 мл) и аллюмогидрида лития (7,6 г) нагревают при перемешивании до 135°.

Происходит реакция со средним экзотермическим эффектом, и температура поднимается до 180° . Смесь выдерживают при этой температуре около 2 час, затем охлаждают. Первоначально прозрачная жидкость, содержащая куски белого гидрида, превращается в раствор, в котором суспендированы серо-черные хлопья. Сосуд переносят в сухой наполненный азотом шкаф и раствор еще теплым фильтруют через целлитовую вату. Профильтрованный раствор хранят, а пироформный остаток на воронке сразу же разлагают изопропиловым спиртом. Для контроля отбирают 5,0 мл раствора, который растворяют в спирте и добавляют 200 мл воды. Полученную смесь титруют потенциометрически до pH 7 стандартной кислотой. В этих условиях титруется только литий, и нормальность равна молярности. При описанном способе получения концентрация лития должна быть около 0,2 М. Необходимо избегать контакта раствора тетрадециллитийалюминия с кислородом и влагой. Других требований при хранении не предъявляется.

147. Приготовление раствора четыреххлористого титана

Технический продукт перегоняют при $136,5^{\circ}$ для удаления головной фракции. Запасной раствор готовят в циклогексане в виде порций по 500 мл. Рекомендуемые концентрации около 0,5 М. Точную концентрацию определяют весовым анализом.

148. Общие указания по приготовлению катализатора и полимеризации [21, 22, 39, 47]

Как правило, отмеренные количества компонентов катализатора (четыреххлористый титан и тетрадециллитийалюминий) смешивают в инертном растворителе, обычно циклогексане. При смешении компонентов и в ходе полимеризации необходимо энергичное перемешивание. Основной трудностью в процессе полимеризации является предотвращение доступа кислорода на всех стадиях полимеризации и приготовления катализатора. Вода и другие электрофильные агенты также должны быть исключены, поскольку они дезактивируют катализатор.

В описываемых ниже опытах рекомендуемые объемы и концентрации взяты из литературных данных [47]. Очевидно, что можно применять и другие концентрации, соответственно изменив объемы компонентов растворов.

Если есть возможность работать с триизопропилалюминием, целесообразно использовать этот продукт, хотя он и является очень опасным реактивом.

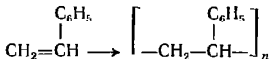
Катализатор готовят следующим образом: 1-литровую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода азота, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, промывают азотом; все операции проводятся также в атмосфере азота.

100 мл декагидронафталина помещают в реакционный сосуд и нагревают, применяя закрытый обогрев. К декагидронафталину добавляют последовательно 6 мл 1 М раствора четыреххлористого

титана и 2 мл 1 М триизобутилалюминия (оба раствора в декагидронафталине готовят заранее). Прибавление алкилалюминия вызывает выпадение коричнево-черного осадка. Как можно быстрее поднимают температуру колбы до 180—185° и смесь выдерживают при этой температуре 40 мин. Суспендированный комплекс приобретает довольно интенсивный темно-фиолетовый цвет. Раствор охлаждают и добавляют вначале 400 мл циклогексана, затем 12 мл 1 М раствора триизобутилалюминия. Фиолетовый цвет сразу переходит в темный пурпурно-черный.

Все нижеописанные полимеры получены в основном одним и тем же способом. Трехгорную колбу или металлический сосуд снабжают мешалкой, трубкой для ввода азота и простым отводом. Суспензию катализатора готовят в колбе смешением соответствующих количеств компонентов катализатора в атмосфере азота, иногда с дополнительным количеством растворителя. Затем добавляют мономер и проводят полимеризацию. Полимер осаждают спиртом и отфильтровывают. Его очищают промыванием в скоростном смесителе дополнительными количествами спирта, затем освобождают от органических растворителей, обычно с помощью водяного пара или продуванием сухим азотом при 100—120°.

149. Синтез кристаллического полистирола [47, 141]



Полимеризация стирола над титансодержащим металлоорганическим катализатором протекает относительно медленно. Однако полученный продукт имеет свойства, которые делают его отличным от всех ранее описанных видов полистирола.

Катализатор готовят смешением 50 мл 0,44 М раствора четыреххлористого титана и 175 мл тетрадециллитийалюминия (0,14 М) без дополнительного количества растворителя.

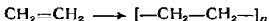
Концентрация компонентов может быть отлична от указанной, но общее количество должно быть эквивалентным. Загружают сразу весь стирол (40 г) и полученную смесь перемешивают 20 час. Затем раствор полимера обрабатывают 200 мл изопропилового спирта и перемешивают в токе воздуха до исчезновения цвета, обусловленного присутствием соединений титана с низкой валентностью. Полимер отфильтровывают и повторно промывают спиртом. Продукт представляет собой белое каучукоподобное твердое вещество; выход 9—11 г. Полимер фракционируют следующим образом: вначале его экстрагируют 200 мл безводного эфира; нерастворимую фракцию (6—7 г) собирают и сушат; фильтрат после упаривания дает 3—4 г лишнего низкомолекулярного некристаллического полистирола; нерастворимую в эфире фракцию очищают экстракцией кипящим толуолом.

Растворимая в толуоле фракция, составляющая лишь 0,5—1,0 г, является частично кристаллическим материалом, который, возможно, представляет собой блок-полимер, содержащий кристаллические

и некристаллические сегменты. Из фракции, нерастворимой в толуоле, можно прессовать пленки при температуре около 150°. Кристаллический продукт имеет т. пл. ~240—250°. Он умеренно растворим в тетрахлорэтано и имеет логарифмическую приведенную вязкость около 6 (0,5%-ый раствор при комнатной температуре).

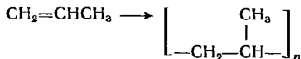
Интересно сравнить полистирол, полученный указанным способом, с полистиролом, приготовленным с соответствующим инициатором свободно-радикального типа по их растворимости в ряде обычных растворителей (бензол, хлороформ, ацетон, тетрагидрофуран и т. д.), по прозрачности образующейся пленки, по их способности растягиваться и ориентироваться на поверхности, нагретой до 200°.

150. Синтез линейного полиэтилена [21, 22, 39, 109A]



Трехгорлый 4-литровый металлический сосуд снабжают мешалкой, трубкой для ввода газа и стеклянной отводной трубкой длиной 60 см, защищенной осушительной трубкой. Сосуд продувают азотом и суспензию катализатора готовят следующим образом: 2 л циклогексана помещают в реактор, затем добавляют 200 мл 0,2 M раствора тетрадециллитийалюминия, приготовленного по ранее описанной методике. Смесь охлаждают в водяной бане и добавляют 0,029 моля четыреххлористого титана в виде раствора в циклогексане. Смесь сразу же приобретает черно-коричневую окраску и с этого момента является активным катализатором для полимеризации этилена. Баллон с этиленом присоединяют к вводной трубке через предохранительную ловушку. Этилен барботируют через интенсивно перемешиваемую суспензию катализатора; начинается выпадение полиэтилена с выделением некоторого количества тепла. Полимеризацию можно продолжать сколько угодно долго, практически до тех пор, пока еще возможно перемешивание раствора. Смесь полимера и растворителя, содержащего катализатор, выливают в большой избыток изопропилового спирта при энергичном перемешивании и осажженный полимер отфильтровывают. Продукт обычно получают в виде белого порошка, из которого можно отлить прозрачные упругие пленки или вытянуть упругие нити. Кристаллический продукт имеет т. пл. ~130°.

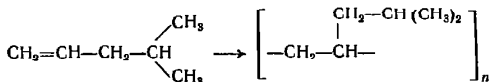
151. Синтез изотактического полипропилена



Пропилен может полимеризоваться либо над катализатором, полученным, как описано в предыдущем опыте, либо над катализатором, полученным следующим образом.

В 4-литровый металлический трехгорлый сосуд, снабженный мешалкой, трубкой для ввода газа и отводом, состоящим из простой стеклянной трубки длиной 60 см, защищенным осушительной трубкой, наливают 500 мл декагидронафталина. Сосуд промывают азотом и постепенно нагревают на закрытой бане. К декагидронафталину последовательно добавляют 30 мл 1 М раствора четыреххлористого титана в декагидронафталине и 10 мл 1 М раствора триизобутилалюминия в том же растворителе. Прибавление алкилалюминия вызывает осаждение черно-коричневого продукта. Температуру в сосуде по возможности быстро повышают до 185° и поддерживают на этом уровне около 40 мин. Цвет суспендированного комплекса меняется на темно-фиолетовый. Суспензию охлаждают и добавляют 2000 мл циклогексана, затем 60 мл 1,0 М раствора триизобутилалюминия. Пурпурно-черная суспензия является эффективным катализатором полимеризации газообразного пропилена. Пропилен барботируют через суспензию катализатора, как в предыдущем опыте, и полученный полипропилен осаждают в изопропиловый спирт, отфильтровывают, промывают и сушат. Из изотактического полипропилена можно прессовать прозрачные жесткие пленки и формовать другие изделия. Кристаллический полипропилен имеет т. пл. ~165°. Выход определяется продолжительностью барботирования пропилена через катализатор.

152. Синтез поли(4-метилпентена-1) [47]



Трехгорный 4-литровый металлический сосуд, снабженный мешалкой, трубкой для ввода азота и отводом — простой стеклянной трубкой длиной 60 см, промывают азотом. Суспензию катализатора готовят следующим образом.

В сосуд наливают 2 л циклогексана, затем 200 мл 0,20 М раствора тетраэцилтитийалюминия, приготовленного, как указано ранее. Смесь охлаждают на водяной бане и добавляют 33 мл 0,87 М раствора четыреххлористого титана в циклогексане. Смесь сразу же становится коричнево-черной и представляет собой активный катализатор для полимеризации α-олефина. К суспензии катализатора добавляют теперь 450 г перегнанного сухого 4-метилпентена-1. Смесь постепенно нагревается и быстро становится вязкой. Полимеризация может протекать около 12 час. Она в основном завершается за гораздо более короткое время, и реакцию при желании можно провести за 2 часа, хотя выход будет снижен на несколько процентов.

Поскольку полимеризация экзотермична, некоторое количество мономера может быть потеряно вследствие испарения из реакцион-

ного сосуда. При желании этот мономер можно уловить охлаждающей системой.

После 12-часового периода полимеризация в основном завершается, и реакционная смесь имеет вид твердого черно-коричневого каучука. Эту массу, набухшую в циклогексане, разрезают на куски ножницами или ножом и затем измельчают на скоростной резалке в присутствии изопропилового спирта. Цвет исходного полимера изменяется сразу же при контакте со спиртом, и полученный продукт отделяют фильтрованием в виде чистых белых гранул. Полимер можно промыть повторно спиртом, затем высушить либо в вакуум-сушильном шкафу при давлении меньше 1 мм при температуре 100° в течение 8 час, либо обработкой сильной струей свежего пара или азота при 100° при энергичном перемешивании. Выход сухого полимера составляет около 250 г; логарифмическая приведенная вязкость равна 4—6 (в 0,1%-ном растворе в дигидронафталине при 130°).

Продукт чрезвычайно высокого молекулярного веса может быть переработан в прозрачную плотную пленку непосредственно прессованием при температурах выше 250°. Его можно также прять, получая непрерывное моноволокно, которое способно к дальнейшей вытяжке над горячей поверхностью (при 100—150°). Кристаллический полимер имеет т. пл. ~240° (исследование под поляризационным микроскопом).

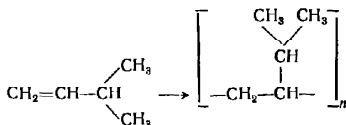
4-Метилпентен-1 может также полимеризоваться в присутствии катализатора, полученного, как описано выше, из тринизобутилалюминия. К раствору катализатора прибавляют 100 мл 4-метилпентена-1. Смесь перемешивают в течение 20—100 мин., за это время она становится настолько вязкой, что наворачивается на мешалку и отваливается со стенок сосуда. Полимер выделяют и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 50° по ранее описанному методу. Полимер, полученный таким способом, в основном не отличается от полимера, полученного в предыдущем опыте. Выходы полимера порядка 65—80%. Логарифмическая приведенная вязкость составляет 2—4 (0,1%-ный раствор в декалине при 130°).

Если полученный полимер обладает слишком большим молекулярным весом для указанного применения, его молекулярный вес может быть снижен частичной деструкцией.

154. Термический крекинг поли(4-метилпентена-1) [45]

100 г тонкоизмельченного поли(4-метилпентена), полученного, как описано в предыдущем опыте, освобождают от низкомолекулярного атактического полимера экстрагированием петролевым эфиром (500 мл) при комнатной температуре, затем циклогексаном (500 мл). Экстрагированный полимер сушат, таблетуют в виде круглых пыжей и помещают в стеклянную ампулу. Ее нагревают при 280° в высоком вакууме в течение 8 час. Логарифмическая приведенная вязкость полимера должна понизиться с 4—6 до 1,2—1,9. Вязкость полимера определяют в конце периода нагревания и, если нужно, снижают еще больше, увеличивая продолжительность нагревания.

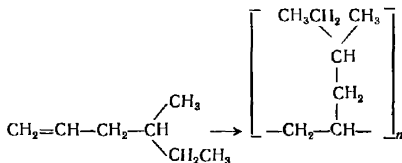
155. Полимеризация 3-метилбутена-1 [47]



Суспензию катализатора готовят, как в предыдущем опыте, смешением в металлическом сосуде в атмосфере азота 250 мл 0,19 М тетрадецил литийалюминия и 40 мл 1,08 М четыреххлористого титана в 1 л циклогексана. 100 мл 3-метилбутена-1 (т. кип. 20°) собирают с помощью ледяной бани и добавляют к смеси. Спустя 20 час полимер отфильтровывают и промывают спиртом. При этом выделяется только 13,8 г (приблизительно 22%, считая на взятый мономер). Вязкость растворов определить не удается, так как продукт не полностью растворяется в декалине. Температура плавления кристаллического продукта (310°) значительно выше, чем у поли(4-метилпентена-1), поэтому при переработке полимера в чистые прозрачные пленки необходимо поднимать температуру выше 310°. Эти пленки могут быть ориентированы растяжением при температурах порядка 250—300°; из расплава при 310° можно получить волокна. Ориентированные полосы пленки или волокна имеют чрезвычайно большую кристалличность и очень высокую степень ориентации.

Температура плавления кристаллитов порядка 310°.

156. Поли(4-метилгексен-1) [47]



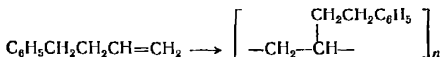
Чтобы проиллюстрировать влияние структуры олефина на свойства полученного полимера, 4-метилгексен-1 (т. кип. 86,5°) готовят из магнийхлор-втор-бутила и хлористого аллила [47] и полимеризуют по способу, описанному выше. Полученный полимер очень тверд, по внешнему виду похож на поли(4-метилпентен-1). Из него можно прессовать пленки и получать волокна; растягивая в горячей трубке, можно получить высокоориентированный кристаллический образец. Однако температура плавления кристаллитов только 160°. Это отражает нарушение симметрии разветвлений в боковой цепи.

157. Синтез 4-фенилбутена-1 [76, 156]



Реактив Гриньяра готовят из 172 г хлористого бензила и 33 г магниевых опилок обычным способом. К этой смеси через 2 часа прибавляют раствор 170 г бромистого аллила в 600 мл эфира. Смесь оставляют при перемешивании на ночь, затем осторожно гидролизуют водой, эфирный раствор отделяют и перегоняют. 4-Фенилбутен-1 получают с выходом около 130 г (72%); т. кип. 86—87°/35 мм. Продукт перед употреблением перегоняют на высокоэффективной ректификационной колонке.

158. Полимеризация 4-фенилбутена-1 [28, 47]



Суспензию катализатора готовят смешением 100 мл 0,18 М тетраэциллитийалюминия, 15 мл 1,08 М четыреххлористого титана и 180 мл сухого циклогексана. К этой суспензии добавляют 50 мл 4-фенилбутена-1. Полимеризация идет довольно быстро, и через 1 час смесь становится очень вязкой. Полимер может быть выделен через 1 час; если полимер выделяют спустя несколько часов, выход становится несколько выше.

Продукт выделяют, выливая очень вязкий раствор в изопропиловый спирт при энергичном перемешивании в высокоскоростном смесителе. После выделения полимер сушат нагреванием в токе перегретого пара в течение часа. Выход примерно 24 г, логарифмическая приведенная вязкость 3—4 (0,1%-ный раствор в декалине при 130°). Полимер может быть отпрессован в прозрачные очень жесткие пленки при 200°. Полосы пленки ориентируются при вытягивании над нагретой поверхностью (125°). Ориентированный кристаллический полимер имеет температуру плавления кристаллитов 160°.

IX. СОПОЛИМЕРЫ

Как указывалось ранее, имеются несколько типов сополимеров, а именно: неупорядоченные, чередующиеся, блок-сополимеры и привитые сополимеры. Очевидно, что может быть описано почти неограниченное число сополимеров, однако в этом разделе будет приведено лишь несколько примеров для иллюстрации каждого типа.

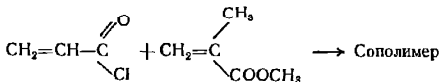
Проще всего получить сополимер неупорядоченного хаотического строения. Два мономера смешивают и полимеризацию инициируют, как описано в предыдущих

примерах по гомополимеризации. Если скорости полимеризации мономеров сильно различаются, может оказаться необходимым вводить быстро полимеризующийся мономер в зону полимеризации, содержащую медленно полимеризующийся мономер, постепенно.

Получение сополимера неупорядоченной структуры обычно связано с возникновением необходимости в продукте с определенными свойствами, отсутствующими у гомополимера. Например, гомополимер полиакрилонитрила растворяется с трудом и волокно из него очень плохо окрашивается. Сополимеризация с незначительными количествами винилпиридина, акриламида или винилацетата заметно улучшает растворимость и окрашиваемость этого полимера.

Довольно часто применяют несколько различных мономеров, каждый из которых, вводимый в небольших количествах, привносит в материал определенные ценные свойства, отсутствующие у гомополимера. Следующие примеры выбраны из обширной литературы по сополимерам.

159. Синтез сополимера хлорангидрида акриловой кислоты и метилметакрилата [78]



Смесь 50 г свежеперегнанного метилметакрилата и 50 г хлорангидрида акриловой кислоты помещают в тщательно высушенную ампулу в атмосфере азота. К смеси добавляют 0,2 г динитрила α, α' -азо-бис- α, γ -диметилвалерьяновой кислоты. Ампулу, содержащую смесь, снабжают обычным капилляром, погруженным ниже поверхности мономера, а вывод капилляра защищают осушительной трубкой. Смесь нагревают на водяной бане при 50°, пропуская при этом через капилляр медленный ток азота. Содержимое ампулы становится довольно вязким через 1 час, и капилляр поднимают чуть выше поверхности полимеризующейся массы. Нагревание продолжают в общем 3—4 часа, к концу этого периода содержимое ампулы становится твердым, прозрачным и бесцветным. Сополимер выделяют с почти количественным выходом, разбивая стеклянную ампулу в атмосфере азота во избежание гидролиза хлорангидрида.

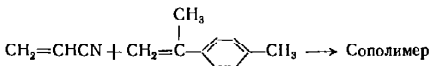
Логарифмическая приведенная вязкость полимеров находится в пределах 1—2,4 (0,5%-ный раствор в хлористом метиле).

160. Получение сшитых продуктов из сополимеров хлорангидрида акриловой кислоты [78]

Готовят 10%-ный раствор полученного выше сополимера хлорангидрида акриловой кислоты в безводном хлористом метиле или другом аналогичном инертном растворителе. Пленку отливают из расплава (см. гл. 2) на стеклянной поверхности в атмосфере сухого азота. Лучше использовать приспособление для литья пленок с зазором $\sim 0,16$ мм, так как раствор относительно разбавлен. Пленку удаляют со стекла и часть ее погружают в 15—20%-ный водный раствор этилендиамина приблизительно на 10 мин. Затем пленку тщательно промывают водой и сушат. Эффект, обусловленный сшиванием диамином, довольно заметен. Несшитая пленка не имеет устойчивой формы, липка и трудна в обращении. Сшитая пленка обладает гораздо большей устойчивостью формы, а также повышенной прочностью.

Аналогичные опыты могут быть проведены на волокнах мокрым прядением растворов сополимеров хлорангидрида акриловой кислоты в осадительную ванну, содержащую сшивающий агент — этилендиамин.

161. Синтез сополимера акрилонитрила и изопропенилтолуола [107]



В 3-литровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и трубкой для овода газа, помещают 450 г акрилонитрила и 150 г изопропенилтолуола. К этой смеси добавляют 1200 мл воды, 1,2 г перекиси бензола и затем 400 мл эмульгирующего раствора. Последний готовят растворением 25 г натриевой соли диноктилового эфира сульфоянтарной кислоты и 10 г сульфированного касторового масла в 100 ч воды.

Полимеризационную смесь энергично перемешивают и нагревают на паровой бане около 14 час. Температуру смеси поддерживают на уровне 70—72°. Затем ее перегоняют с водяным паром для отделения непрореагировавших мономеров и получают 225—250 г полимера. Полимер промывают водой и выдерживают в горячем спирте в течение нескольких часов для удаления следов мономеров. После высушивания полимер (~ 200 г) получают в виде плотного белого материала, типа картона.

Полимер может формоваться при температурах 120—150° с образованием прозрачных пленок или изделий.

162. Сополимеризация винилиденхлорида и акрилонитрила [80]



75 г винилиденхлорида и 25 г акрилонитрила смешивают с 0,5 г перекиси бензола и запаивают в ампулу, которую выдерживают при

45° в течение 10 дней. Постепенно смесь становится вязкой, и, наконец, получают слегка желтую, почти прозрачную стеклообразную массу. Материал может формоваться при 170° в пленки и другие изделия.

Можно получать сополимеры винилиденхлорида и акрилонитрила любого желаемого состава, варьируя соотношения мономеров. Лучше всего проводить эти опыты в запаянных толстостенных ампулах с защитой.

163. Синтез сополимера винилхлорида с винилацетатом

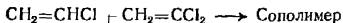


При сополимеризации винилацетата с винилхлоридом получают более плотный полимер, чем гомополимер винилхлорида. Такой сополимер получают следующим образом: в стеклянную ампулу наливают 100 мл воды и добавляют около 5 г диспергирующего агента — натревой соли сульфированного парафина, 0,25 г персульфата аммония и 0,1 г бисульфита натрия. Смесь охлаждают ниже температуры кипения винилхлорида (—14°) в охлаждающей смеси ацетона с сухим льдом. В ампулу вводят 5 г винилацетата и 45 г винилхлорида, предварительно отмеренного конденсацией в градуированный сосуд. Ампулу заполняют азотом, запаивают, нагревают до 40° и при этой температуре встряхивают в течение 2 час, после чего охлаждают смесью воды со льдом и открывают. Содержимое переносят в стакан соответствующих размеров и добавляют равное количество воды.

Смесь нагревают до ~85° и полимер осаждают прибавлением 10%-ного раствора сульфата алюминия при энергичном перемешивании. Далее смесь вновь нагревают и перемешивают непродолжительное время. Полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат.

Выход полимера составляет примерно 45%. Он представляет собою белоснежное вещество, способное при горячем прессовании давать очень плотные слегка окрашенные листы.

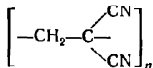
164. Сополимер винилхлорида и винилиденхлорида [191, 192]



Буферный перекисный катализатор готовят смешением 500 мл воды, 4 г мыла или другого диспергирующего агента, 3 г 30%-ной перекиси водорода и 0,5 г фосфата аммония. Этот буферный катализатор смешивают в 1-литровом автоклаве из нержавеющей стали, снабженном мешалкой, с 42 г винилиденхлорида и 126 г винилхлорида, отмеренного из баллона. Смесь винилхлорида с винилиденхлоридом в автоклаве нагревают и перемешивают при 48° около 20 час. К концу этого периода полимеризация завершается, и полученную эмульсию сополимера коагулируют прибавлением соли. Осажденный полимер отфильтровывают, промывают разбавленной

щелочью и затем, обильно, водой. Сополнмер, полученный таким образом, содержит около 25% (по весу) винилиденхлорида и 75% винилхлорида. Сополнмер удовлетворительно формируется и растворяется в большинстве органических растворителей (например, в бутнлацетате, бензоле и ацетоне). Растворы полимера могут быть использованы для литья пленок.

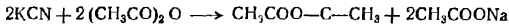
Винилиденцианид образует гомополнмер в присутствии почти любых катализаторов. Однако продукт легко деполнмеризуется. С другими винильными мономерами можно получить сополнмеры, которые, по-видимому, будут чередующимися.



Сополнмеры винилиденцианида нашли применение в виде пряжи с фирменным названием «дарван».

165. Синтез ди(ацетилцианида) [75]

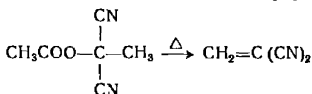
CN



CN

В 2-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и охлаждаемую водяной баней, помещают 500 мл бензола и 100 г цианистого калия (яд!). К этой перемешиваемой смеси примерно через 30 мин добавляют 150 г уксусного ангидрида при регулировании температуры охлаждающей водяной баней. После загрузки всего количества уксусного ангидрида смесь перемешивают около 5 час при температуре кипения. Охлажденную реакционную смесь фильтруют и перегоняют. Продукт, полученный при 100—110°/10 мм, должен иметь температуру плавления около 69°. Если она ниже, вещество нужно перекристаллизовать из четыреххлористого углерода. Общий выход ди(ацетилцианида) около 60%.

166. Синтез винилиденцианида [24]



Прибор для пиролиза ди(ацетилцианида) собирают следующим образом. Латунную трубку (85/15) длиной 90 см и внутренним

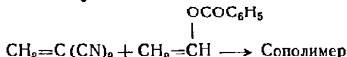
диаметром 16 см обматывают проволочным электросопротивлением и покрывают асбестом. В трубке проделывают боковое отверстие для термопары и укладывают в плотную латунную сетку. На обоих концах трубки размещают змеевики, каждый из четырех витков медной трубки небольшого диаметра, через которые циркулирует вода для предотвращения размягчения соединений из резиновых пробок. При работе собранную трубку устанавливают либо вертикально, либо под небольшим углом к горизонту. Поддерживают температуру 600—650°. К верхнему концу трубки присоединяют перегонную колбу емкостью 125 мл, а нижний конец соединяют с отсасывающей склянкой на 250 мл, подключенной в свою очередь к вакуум-насосу. В перегонную колбу вносят 80 г ди(ацетилцианида), а в отсасывающую склянку 2 г пятиоксида фосфора. Систему вакуумируют до остаточного давления 10 мм. Приемную склянку охлаждают в бане со смесью сухого льда и ацетона, а перегонную колбу нагревают до 100°.

Ди(ацетилцианид) спокойно перегоняется через пиролизную трубку примерно в течение 1 часа.

Продукту пиролиза дают остыть до комнатной температуры, предохраняя его от контакта с влагой. Получают 72 г светло-желтой жидкости, состоящей на ~40% из винилиденцианида.

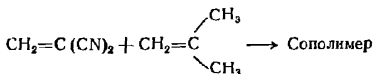
Продукт пиролиза очищают перегонкой с колонкой Вигрэ высотой 15 см при давлении 15 мм. Фракция, кипящая при 54—57°, содержит 70% чистого винилиденцианида. Эту фракцию, разбавленную наполовину (по весу) сухим хлороформом, медленно охлаждают до —30° при перемешивании. Фильтрат удаляют отсасыванием через фильтр-патрон, а оставшиеся кристаллы промывают холодным (—30°) сухим толуолом в количестве, равном по весу ранее использованному хлороформу. Промытый перекристаллизованный винилиденцианид быстро перегоняют и получают чистый мономер с т. пл. 9°; выход 18 г.

167. Синтез сополимера чередующейся структуры из винилиденцианида и винилового эфира бензойной кислоты [75]



К смеси 174 мл бензола, 20 г чистого винилиденцианида и 38 г чистого винилового эфира бензойной кислоты добавляют 0,06 г перекиси о,о'-дихлорбензоила и ампулу запаивают. Смесь выдерживают при температуре 43° в течение 17 час и образовавшийся сополимер отфильтровывают. Состав сополимера, полученного таким образом, фактически не зависит от соотношения винилиденцианида и винилового эфира бензойной кислоты в исходной смеси. Анализы полимера, сделанные в широком диапазоне составов, показывают, что полимер всегда представляет собой в основном сополимер чередующейся структуры состава 1 : 1. Сополимер растворим в диметилформамиде и из растворов полимера в этом растворителе можно прядь волокна, обладающие очень ценными свойствами [75].

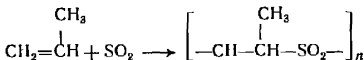
168. Синтез сополимера чередующейся структуры из винилиденцианида и изобутилена [23]



В охлаждаемый полимеризационный сосуд вносят 150 мл сухого бензола, 20 г винилиденцианида и 44 г изобутилена. Затем добавляют 0,06 г катализатора (перекиси *о, о'*-дихлорбензонла) и сосуд закрывают в атмосфере азота. Смесь выдерживают примерно 20 час при 45°, и полимеризация завершается. Полимер отфильтровывают. Он представляет собой чередующийся сополимер 50:50, который также растворим в диметилформамиде. Волокна с превосходными свойствами могут быть получены из растворов в диметилформамиде по соответствующей методике [23].

Другим интересным сополимером чередующейся структуры, в котором один из мономеров — неорганический, является сополимер пропилена с двуокисью серы. Получение этого сополимера изложено ниже.

169. Сополимер чередующейся структуры из пропилена и двуокиси серы [71, 77, 95, 158]

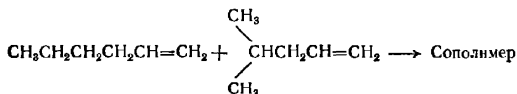


Этот опыт требует оборудования, рассчитанного на высокое давление. В 1-литровую качающуюся бомбу помещают 0,5 г динитрила α, α' -азо-бис- α, γ -диметилвалерьяновой кислоты. Бомбу предварительно испытывают на давление азотом при 28 ат, чтобы определить возможные утечки, а также проверяют в вакууме при остаточном давлении меньше 1 мм в течение 3—4 час. Бомбу охлаждают смесью сухого льда с ацетоном и перегоняют в нее 42 г пропилена и 240 г двуокиси серы (99%-ной чистоты). Бомбу герметически закрывают. Полимеризация идет при 40—45° в течение 8 час. Продукт, полученный с выходом 110 г, извлекают из бомбы, дважды промывают спиртом в высокоскоростном смесителе. Сухой полимер размельчают на мельнице Вайли или на другом аналогичном приспособлении, пропускают через сита 20 меш и опять промывают спиртом. Полимер сушат при 80° в течение ночи, выход 96 г. Полимер — твердый белый продукт с логарифмической приведенной вязкостью 3,3 (раствор в концентрированной серной кислоте при

комнатной температуре). Продукт имеет температуру течения 300°. При этой температуре он деполимеризуется.

Получение изотактических сополимеров углеводородов описано в следующем примере.

**170. Соплимер неупорядоченной структуры
4-метилпентена-1 и гексена-1**



Чтобы проиллюстрировать влияние сополимеризации на свойства поли- α -олефинов, можно провести следующие опыты. Смесь 40 мл 4-метилпентена-1 и 10 мл гексена-1 полимеризуют в течение 3 час, как описано в разделе VIII. Полимер выделяют осаждением в спирт и затем отфильтровывают. Логарифмическая приведенная вязкость составляет примерно 2,5—3,5 (0,5%-ный раствор в циклогексане при комнатной температуре).

Из полимера можно прессовать прозрачные пленки при 120°, которые могут быть растянуты и ориентированы при 125°. В этих полосках температура плавления кристаллитов около 195°.

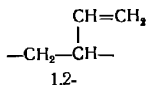
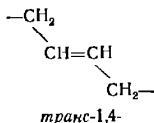
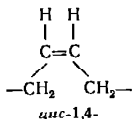
Интересно отметить, что этот сополимер легко растворим в циклогексане с образованием очень вязкого, но истинного раствора в противоположность поли(4-метилпентену-1), который образует в циклогексане набухшую гелеподобную массу. Введение гексена-1 довольно заметно изменяет растворимость поли(4-метилпентена-1).

Х. ДИЕНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

Получение диеновых полимеров и сополимеров является важной технологической задачей, привлекающей внимание многих ученых еще со времен, предшествовавших первой мировой войне. Эти полимеры, как правило, являются эластомерами и все больше заменяют, а иногда и вытесняют натуральный каучук.

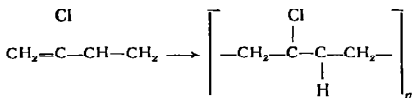
Объем опубликованных работ в этой области очень велик, и во многих книгах и статьях имеются хорошие обзоры [5, 10, 16, 18]. Диены полимеризуются многими методами и с различными катализаторами. Поли-

меризация бутадиена может привести к образованию следующих типов структурных единиц:



Обычно гомополимер содержит различные количества этих структурных единиц, представляя собой, таким образом, в действительности сополимер. Соотношение структурных единиц меняется в зависимости от способа получения и используемого катализатора.

Изопрен, 2-метилбутадиен образует 1,2- и 3,4-полимеры вследствие несимметричности структуры, так же как *цис*- и *транс*-1,4. В то же время хлоропрен, который в основном аналогичен изопрену, образует, по-видимому, лишь *транс*-1,4-полимеры:

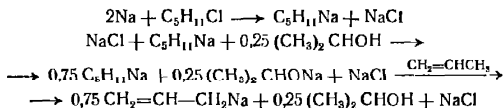


2,3-Дихлорбутадиен полимеризуется аналогично. Интересно, что продукт полимеризации этого мономера является твердым пластиком, а не эластомером.

Бутадиен может удовлетворительно полимеризоваться различными способами. Одним из наиболее интересных

методов является использование «альфиновых» катализаторов, открытых Мортонем с сотрудниками [130, 131, 134]; эти катализаторы представляют собой металлоорганические системы, состоящие из смеси алкилметалла, алкилгалогенида и алкоголята щелочного металла. Скорость полимеризации и молекулярный вес продукта чувствительны к изменению алкильной группы металлоорганического соединения и алкоголята*.

171. Приготовление «альфиновых» катализаторов



Для синтеза этого катализатора необходима аппаратура с высокоскоростным перемешиванием, как описано Мортонем [132, 133]

Амилнатрий. В 1-литровую четырехгорлую колбу, снабженную высокоскоростной мешалкой, способной давать не менее 10 000 об/мин, загружают 500 мл сухого декана и 23,5 г металлического натрия. Смесь нагревают до 105° и энергично перемешивают 2 мин. Колбу охлаждают при перемешивании, затем дают возможность осесть суспензии натрия. Эту смесь охлаждают до -20° и добавляют из капельной воронки 62,5 г свежеперегнанного хлористого амила. После прибавления примерно 10—15 мл хлористого амила реакционную смесь энергично перемешивают, пока появление темно-пурпурного цвета не укажет на начало инициирования реакции. После этого добавляют оставшийся хлористый амил в течение 1 часа, поддерживая температуру -20°. Смеси дают возможность нагреться до комнатной температуры и перемешивают еще 30 мин.

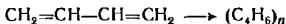
Катализатор амилнатрий—изопропилат натрия. К 1 молю амилнатрия, полученного, как описано в предыдущем параграфе, добавляют 12,5 г изопропилового спирта при комнатной температуре при перемешивании.

Катализатор аллилнатрий—изопропилат натрия. Полученный амилнатрий—изопропилат натрия охлаждают до -20° и энергично перемешивают. Газообразный пропилен барботируют через смесь при -20°, пока амилнатрий не превратится полностью в аллилнатрий. Тогда пропилен барботируют через суспен-

* Свежеочищенный стирол может полимеризоваться альфиновым катализатором в основном, как бутадиев. Полученный продукт имеет большой молекулярный вес и, как сообщалось [193], содержит кристаллическую фракцию.

зию еще 3 часа, чтобы быть уверенным в полном завершении реакции. Темно-голубовато-пурпурную суспензию можно хранить под азотом до употребления.

172. Полимеризация бутадиена «альфиновым» катализатором



В склянку, снабженную высокоскоростной мешалкой, подобной применявшейся при получении металлоорганического катализатора, помещают 250 мл безводного пентана и добавляют 20 мл суспензии катализатора при помощи шприца или другим способом, обеспечивающим отсутствие контакта с воздухом.

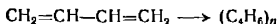
Суспензию катализатора энергично перемешивают и быстро добавляют 30 мл бутадиена высокой чистоты в 30 мл холодного пентана. Полимеризацию ведут примерно 2 часа, затем приливают соляную кислоту для прекращения реакции и фенил-β-нафтиламин (примерно 4% от ожидаемого веса полимера). Полимер выделяют испарением пентана, остаток помещают в вакуум-сушильную печь при 40°. Конечный продукт — полибутадиен должен быть получен с выходом около 60%; его логарифмическая приведенная вязкость должна быть около 9 (0,1%-ный раствор в пентане при 25°).

Обычно полимеры, полученные с «альфиновыми» катализаторами, лишь частично растворимы в пентане. Однако при соответствующем сочетании спирта и олефина, используемых для приготовления катализатора, растворимость может быть и высокой (до 98%). Полимер с наибольшей вязкостью был получен в том случае, когда применялся катализатор, полученный, как описано в предыдущем параграфе, из изопропилового спирта и пропилена. Вязкость падает при использовании высших олефинов и высших спиртов. Например, применяя гептаиол-2 и пентен-2 вместо изопропилового спирта и пропилена, обычно получают полимер с вязкостью ниже 3 при гораздо меньшей скорости реакции, чем в предыдущем примере. Как и во всех случаях полимеризации с применением металлоорганических катализаторов, все операции с мономером и катализатором должны проводиться в безводных условиях.

Полимеризация обычно идет очень быстро, ее продолжают в течение 2 час лишь для того, чтобы быть уверенным в завершении процесса, а также на случай пониженной активности катализатора. Большая скорость полимеризации может быть продемонстрирована очень наглядно. Несколько миллилитров суспензии активного катализатора смешивают в закрытой корковой пробкой бутылке для содовой воды с 30 мл бутадиена и 150 мл пентана. Содержимое будет набухать и эффективно вылезать из бутылки через 2—3 мин.

Бутадиен можно также полимеризовать в типичной эмульсионной системе, описанной ранее для винильных мономеров, или в системе типа GR-S, как в методике 171. Он может полимеризоваться также металлическим натрием; приводимая ниже методика является типичной [112].

173. Полимеризация бутадиена металлическим натрием [112]



Реакционный сосуд, используемый для полимеризации, представляет собой простую бутылку с навинчивающейся крышкой, под которую кладут резиновую прокладку, сверху покрытую оловянной фольгой. Бутылку продувают газообразным бутадиеном и наливают в нее дисперсию натрия в ксилоле или толуоле, содержащую около 0,15 г натрия. Затем добавляют 10 мл сухого толуола, после чего вводят 60—70 г бутадиена, сконденсированного при помощи ледяной бани с солью. Смеси дают возможность слегка кипеть непродолжительное время, чтобы полностью вытеснить воздух из сосуда, затем бутылку закрывают крышкой с резиновой прокладкой и толстым диском из оловянной фольги. Бутылку выдерживают в термостатированной бане при температуре 50° и покачивают при помощи механического приспособления. В ходе полимеризации содержимое бутылки становится вязким и в конце концов твердым. Через 24 часа полимер может быть выделен следующим образом: в охлажденную бутылку добавляют бензол, содержащий 10% спирта и следы антиокислителя феил-β-нафтиламина. Смесь извлекают из бутылки и переносят в большой избыток бензола, получая однородную дисперсию. Полимер осаждают метанолом в виде каучукоподобной массы, которую отжимают от жидкости и смешивают с антиокислителем (2% от веса полимера). Сушку производят, помещая полимер в циркуляционную воздушную печь при 70—80° на 6—8 час.

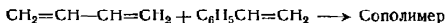
Бутадиен также легко полимеризуется с титанорганическим катализатором, с литием и литийалкилами, как это будет описано позже для изопрена.

Полибутадиены, полученные с «альфиновыми» катализаторами, в эмульсии, с натрием и стереоспецифическими катализаторами, различаются по среднему содержанию структурных изомеров. Процентное содержание меняется также в пределах одного типа полибутадиена в зависимости от температуры полимеризации и других факторов. Например, полибутадиен, полученный в эмульсии, состоит на 80% из *цис*- и *транс*-1, 4-полимеров, «альфиновый» полимер — на 70%, «натриевый» полимер — только на 25—30% [23, 59], а содержание 1, 4-*цис*-полимера в «литиевых» или «титанорганических» полибутадиенах приближается к 100%.

Сополимеры бутадиена нашли широкое техническое применение. Так, разработан метод получения важных сополимеров со стиролом, акрилонитрилом и изобутиленом.

Сополимеры стирола с бутадиеном были основой синтетических каучуков, вырабатывавшихся в большом количестве во время второй мировой войны.

174. Синтез бутадиенстирольного каучука (GR-S) [5]



Ниже приводится рецепт для синтеза бутадиенстирольного каучука GR-S в его простейшей форме.

Бутадиен	75	частей
Стирол .	25	"
Додецилмеркаптан	0,5	"
Персульфат калия .	0,3	"
Мыльные хлопья .	5	"
Вода (свежевскипяченная) . .	180	"

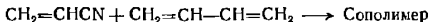
Полимеризацию этой смеси проводят при 50°. Конверсия составляет примерно 6% в час, и полимеризацию обычно обрывают по достижении конверсии 75%, что бывает примерно через 12 час.

Полнмеризацию можно проводить в бутылках с навинчивающимися крышками, помещенных в баню с постоянной температурой; необходимо предусмотреть устройство для непрерывного переворачивания бутылок. Бутылки объемом больше 120 мл применять не следует, так как реакция экзотермична и может выйти из-под контроля, если не будет обеспечен отвод тепла. Необходимо твердо помнить, что в системе не должно быть и следов воздуха. Поэтому используемая вода должна быть свежевскипяченной, а реакционный сосуд освобождают от следов воздуха, давая возможность небольшому количеству бутадиена выкипеть и вытеснить воздух перед тем, как сосуд закрывают.

Примерно через 12 час полнмеризацию обрывают, добавляя 0,1% гидрохинона, а полученный таким образом латекс полимера выливают в сосуд соответствующего размера и барботируют через него водяной пар для удаления непрореагировавших бутадиена и стирола. К латексу добавляют антиокислитель фенил β-нафтиламин, затем его коагулируют. Это достигается прибавлением вначале раствора хлористого натрия, что вызывает частичную коагуляцию смеси (образование «сливок»). Коагуляцию завершают разбавленной серной кислотой, которая превращает диспергированные соли в свободные кислоты. Продукт получают в виде крошки, которую отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат.

Сополимеры бутадиена и акрилонитрила получили широкое применение в Германии (например, маслоустойчивый буна-N) и позже в США (под различными другими названиями). Приводимая ниже методика является типичной для их синтеза,

175. Синтез нитрильного каучука [18]



Рецепт очень похож на разработанный для бутадиенстирольного каучука; он вполне удовлетворителен для получения нитрильного каучука. Реакционная смесь имеет следующий состав:

Бутадиен . .	75	частей
Акрилонитрил	25	.
Мыльные хлопья . .	4,5	.
Стеариновая кислота .	0,6	.
<i>трет</i> -Додецилмеркаптан	0,5	.
Хлористый калий .	0,3	.
Пирофосфат натрия	0,1	.
Сульфат железа (безводный) . .	0,02	.
Перекись водорода (20%-ный раствор)	0,35	.
Вода (свежеперегнанная) .	180	.

Эту смесь можно полимеризовать в сосудах, аналогичных описанным в предыдущей методике. Растворы готовят следующим образом. Мыло и стеариновую кислоту растворяют в 50 ч. воды при 50°. Пирофосфат натрия, хлористый калий и сульфат железа растворяют в 5 ч. воды. Вначале наливают воду в реактор, затем добавляют мыльный раствор, раствор пирофосфата железа, акрилонитрил, меркаптан, бутадиен и, наконец, перекись водорода. Реактор закрывают и осторожно встряхивают при 30°. Около 90% конверсии достигается через 24 часа. Как и в предыдущем опыте, латекс выгружают, отгоняют с водяным паром избыток мономера и стабилизируют антиокислителем — фенол-β-нафтиламинном (2 ч.). Латекс коагулируют, прибавляя 0,5 ч. натриевой соли алкилбензолсульфокислоты, а затем 40 ч. насыщенного раствора NaCl. После этого смесь подкисляют разбавленной серной кислотой для осаждения полимера.

Полимер несколько раз промывают водой и сушат при 60°. Он может быть переработан в листы пропусканием через вальцы.

Большое значение имеет относительное содержание акрилонитрила в сополимере — фактор, определяющий свойства полученного нитрильного каучука. Если содержание акрилонитрила не больше 5%, полимер сильно набухает в масле; при содержании 15% устойчивость к маслу возрастает; при 25% она повышается еще значительно, а при 35—40% полимер становится маслостойким.

Если содержание акрилонитрила увеличивается до 50—60%, природа полимера меняется. Он уже не обладает каучукоподобными свойствами, а становится жестким пластиком с очень высокой устойчивостью к ароматическим углеводородам. При повышении содержания акрилонитрила свыше 60% сополимер по свойствам приближается к чистому полиакрилонитрилу.

Подобно бутадиеву, изопрен может полимеризоваться различными способами.

Высокомолекулярный полиизопрен можно получить типичной эмульсионной полимеризацией при 50°, а также металлическим натрием и с металлоорганическими катализаторами, описанными для полимеризации бутадиена. Поскольку натуральный каучук является полиизопреном, не удивительно, что химики направили свое внимание на синтез полиизопрена той же конфигурации, что и натуральный продукт. Двумя типами натурального полиизопрена являются каучук из гевеи, который представляет собой 97,8% *цис*-1,4-полиизопрена и 2,2% 3,4-полиизопрена, и каучук из балата, содержащий 98,7% *транс*-1,4-полиизопрена и 1,3% 3,4-полиизопрена.

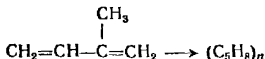
Синтетические полиизопрены, полученные методом эмульсионной полимеризации, содержат примерно 12—14% 1,2-продукта, тогда как полиизопрен, полученный с натрием, имеет 50—55% 1,2-продукта; остальное — в основном *транс*-1,4-полимер и немого *цис*-продукта. Установлено, что при полимеризации изопрена с титанорганическими соединениями, алкиллитием или с алкиллитийалюминием получают полиизопрен, который в основном идентичен *цис*-1,4-полиизопрену каучука из гевеи. Более того, хотя металлический натрий в тонкораздробленном состоянии дает продукт, содержащий большой процент 1,2-присоединения, установлено, что тонкораздробленный металлический литий дает в основном те же результаты, что и металлоорганические производные. Приведенные ниже методики типичны для полимеризации изопрена с этим типом катализатора. Следует указать, что во всех этих реакциях полимеризации успех зависит от ряда факторов, наиболее важными из которых являются чистота мономера и отсутствие загрязнений в системе, особенно влаги или воздуха.

176. Приготовление катализатора

Титанорганические катализаторы готовят, как описано в предыдущем разделе о координационном катализе (раздел VIII). Бутиллитий может быть заводского изготовления (раствор в пентане) или синтезирован в лаборатории. Тонкораздробленный металлический

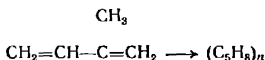
литий промышленного изготовления гораздо более удовлетворителен, чем любой продукт, который может быть получен в лаборатории на обычном оборудовании.

177. Полимеризация изопрена с *n*-бутиллитием [73, 74]



Характеристика раствора бутиллития производится гидролизом и титрованием гидроокиси лития стандартной кислотой. Концентрация доводится давлением *n*-пентана до 1,0 М. Полимеризация осуществляется очень просто; приливают 84 мл чистого изопрена, 180 мл петролейного эфира или *n*-пентана и 3,0 мл раствора бутиллития в круглодонную колбу, предварительно тщательно высушенную и промытую инертным газом (лучше гелием или аргоном). Все операции должны производиться в условиях, абсолютно исключающих присутствие кислорода и воды, колбу закрывают и помещают в водяную баню при 30°. Полимеризация идет примерно 18 час. В конце этого периода колбу вынимают из воды и содержимое выливают в метанол, содержащий около 3% (по весу, считая на полимер) антиокислителя — фенил-β-нафтиламина. Полимер коагулируется, его отфильтровывают, тщательно промывают метанолом и сушат в вакууме при 50°. Полимер, полученный таким образом, состоит из 77,4% *цис*-1,4-изомера, 13% *транс*-1,4-изомера и около 9,5% 3,4-изомера.

178. Полимеризация изопрена над мелко раздробленным литием [175]

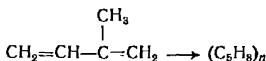


Полимеризацию изопрена над мелко раздробленным литием в лаборатории удобнее всего проводить, используя следующую методику. Для очистки изопрена его кипятят с обратным холодильником над металлическим натрием 4 часа, затем перегоняют, пропускают через колонку с силикагелем и немедленно используют, не допуская контакта с воздухом и влагой. Перед применением колонку необходимо освободить от воздуха, пропуская через нее не содержащий кислорода гелий. В абсолютно сухие стеклянные бутылки, закрытые навинчивающимися крышками, футерованные алюминием, загружают 100 мл изопрена. К изопрену добавляют 0,1 г лития в виде 35%-ной дисперсии в вазелине или петротатуме. Крышку бутылки закрывают не плотно и содержимое кипятят. Дают возможность выкипеть примерно 10% общего количества изопрена, чтобы полностью освободить реакционный сосуд от следов влаги и кислорода. После этого бутылку быстро закрывают и помещают в термостат при 30—40°. Бутылку оставляют при этой температуре

(иногда при встряхивании), пока содержимое превратится в твердый полимер. На это может потребоваться от 30 мин до 3 дней в зависимости от чистоты компонентов. Полимеризация без перемешивания идет несколько медленнее, однако она безопаснее, так как процесс экзотермичен и может выйти из-под контроля.

Когда полимеризация заканчивается, охлажденную бутылку разбивают и извлекают твердый кусок полимера. Полимер погружают в изопропиловый спирт, содержащий небольшие количества антиокислителя типа фенил-β-нафтиламина и следы уксусной кислоты, для удаления катализатора. Изучение инфракрасных спектров полимера показывает, что полимер примерно на 98% имеет *цис*-1,4-структуру, а остаток — 3,4-изомер. Продукт валцуются и совмещается с необходимыми компонентами подобно натуральному каучуку.

179. Полимеризация изопрена с титановым катализатором [19, 38А, 90]



Петролейный эфир очищают обработкой концентрированной серной кислотой, пока не прекратится изменение окраски. Затем его промывают водой, сушат над окисью алюминия и перегоняют над металлическим натрием. Изопрен также перегоняют, кипятят непосредственно перед употреблением над натрием и пропускают через колонку с силикагелем, как описано в предыдущей методике. Катализатор готовят смешением эквимолярных количеств триизобутилалюминия и четыреххлористого титана. Учитывая свойства триизобутилалюминия и опасность работы с ним, необходимо принимать все меры предосторожности. При желании вместо триизобутилалюминия можно использовать тетраалкилы литийалюминия [38а]. Рекомендуется готовить 1 М раствор этого соединения в безводном не содержащем олефина гептане. Все мономеры, растворители и компоненты катализатора совершенно не должны соприкасаться с влагой и воздухом; их следует хранить в атмосфере инертного газа. Бутылки герметизируют самозакрывающимися крышками, типа применяемых в специальных бутылках (см. гл. 2). Пробы отбирают при помощи шприца.

Смесь 75 мл петролейного эфира и 25 мл изопрена помещают в бутылку и нагревают на горячей водяной бане до бурного кипения. Часть петролейного эфира перегоняют из бутылки для предотвращения контакта с влагой и воздухом в сосуде для полимеризации. После этого в атмосфере инертного газа добавляют 2 мл 1 М триизобутилалюминия и бутылку закрывают резиновыми пробками. Бутылку, содержащую мономер и алкилалюминий, охлаждают до нужной температуры полимеризации и при помощи шприца добавляют эквивалентное количество четыреххлористого титана либо в виде неразбавленного катализатора, либо в виде его 1 М раствора в гептане. Полимеризация проходит довольно быстро, и смесь катализатора с мономером вскоре становится достаточно вязкой для того,

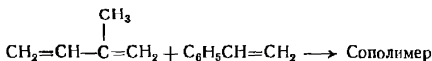
чтобы можно было диспергировать частицы катализатора; поэтому перемешивание становится ненужным. Однако перемешивание или встряхивание на первой стадии полимеризационного цикла рекомендуется.

Полимеризацию проводят в течение примерно 24 часа, после чего полимер выделяют и на 24 часа погружают в спирт, чтобы разрушить остаток катализатора. Затем полимер смешивают с антиокислителем, вальцуют или обрабатывают иначе, как в предыдущих опытах.

Для получения полимера с низким содержанием геля и высокой вязкостью раствора необходимо иметь соотношение триалкилалюминия и четыреххлористого титана 1:1. По-видимому, желательно иметь очень небольшой избыток алкилалюминия, так как это уменьшает образование геля.

Температура, при которой проводят полимеризацию, также имеет большое значение для молекулярного веса конечного полимера; в меньшей степени он влияет на микроструктуру полимера. Интервал температур 5—25° кажется наиболее подходящим для этой цели. При температуре выше 25° молекулярный вес полученного продукта слишком низок. Полимер, полученный при 25°, состоит примерно из 96% *цис*-1,4-полиизопрена и 4% 3,4-полиизопрена. Если полимер изготовлен в соответствии с изложенными указаниями, *транс*-1,4-структура совсем не образуется.

180. Сополимеризация стирола и изопрена в присутствии лития или бутиллития [104]



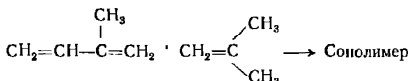
В качестве катализаторов пригодны металлический литий в виде дисперсии в минеральном масле и бутиллитий в виде раствора в *n*-пентане, однако они должны быть стандартизованы: для этого разлагают пробу спиртом или водой и титруют освободившуюся щелочь.

Полимеризацию проводят в бутылках объемом 120 мл, снабженных самоупаивающимися резиновыми пробками. Бутылку примерно наполовину наполняют смесью стирол—изопрен (60:40 по весу); оба мономера тщательно очищают перед применением. Полимеризацию иницируют, вводя либо 100 мг дисперсии лития, либо 1—10 *милл* молей мономера бутиллития. Бутылки закрывают и перемешивают магнитными мешалками на водяной бане при 25°. Полимеризацию проводят в течение нескольких часов и полимер осаждают метанолом. Сополимер, полученный в отсутствие какого-либо растворителя, содержит примерно 15% звеньев стирола на 85% звеньев изопрена. Прессованием из полимера можно получить плотные прозрачные каучукоподобные пленки.

Применение чистого полиизобутилена несколько ограничено тем, что даже высокомолекулярный полиизобу-

тилен является относительно мягким пластичным материалом. Установлено, что при сополимеризации небольших количеств диена с изобутиленом получается продукт, который способен к дальнейшей вулканизации; этот материал известен под названием бутилкаучука, широко используемого для производства шин и трубопроводов.

181. Синтез сополимера изобутилен — изопрен в присутствии катионных катализаторов [44, 180]



Чистый изобутилен (100 мл) и 1,5 мл чистого изопрена помещают в 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, трубкой для ввода газа и холодильником, охлаждаемым сухим льдом. Затем из баллончика добавляют примерно 300 мл хлористого метила и смесь охлаждают до -100° смесью спирта с жидким азотом. Раствор изобутилена и изопрена осторожно перемешивают и добавляют порциями по 1 мл раствор 0,2 г безводного хлористого алюминия в 40 мл хлористого метила. По мере выливания каждой порции в раствор образуется не растворимая масса сополимера, плавающая в холодном растворе. Катализатор можно добавлять до тех пор, пока конверсия смеси изобутилен — изопрен в сополимер достигнет примерно 50%. При более высокой степени конверсии получается невыгодное для сополимера соотношение мономеров вследствие их различной относительной активности. Полимеризацию прекращают, прибавляя небольшое количество предварительно охлажденного до -100° изопропилового спирта, и дают возможность смеси нагреться до комнатной температуры. Извлекают куски каучукоподобного сополимера, промывают спиртом, сушат в вакуум-сушильном шкафу и превращают в листы.

Cl

Хлоропрен ($\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$) является мономером, который по структуре напоминает изопрен, однако их полимеры отличаются во многих отношениях. Этот мономер служит основой для получения неопренов, которые широко внедряются фирмой Дюпон.

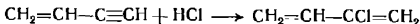
Хлоропрен синтезируют из хлористого водорода и моновинилацетилена. Винилацетилен готовят димеризацией ацетилена (операция, при проведении которой персонал обязательно должен ознакомиться с правилами техники

безопасности работы с этим соединением) или дегидрохлорированием 1,4-дихлорбутена-2 [82].

Чистый хлоропрен полимеризуется самопроизвольно в течение 10 дней в высокомолекулярный прозрачный плотный продукт, так называемый μ -полимер, описанный Карозерсом с сотрудниками [48].

Рентгенограммы полихлоропрена являются типичными для кристаллических растянутых волокон; он состоит полностью из *транс*-1,4-полимера.

182. Получение хлоропрена

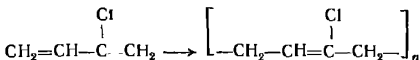


Известно несколько методов получения винилацетилена. Наиболее удовлетворительным является окисление ацетилена медной солью [144]. В лаборатории он может быть синтезирован по методу Вилыштеттера и Уирта [194] или, лучше, из 1,4-дихлорбутена [82]. Это опасное вещество, поэтому обращаться с ним надо осторожно.

Для превращения винилацетилена в хлоропрен примерно 50 г винилацетилена перегоняют в атмосфере азота и сохраняют в баке со смесью лед—соль. В бутылку, выдерживающую давление, загружают 175 г концентрированной соляной кислоты, 25 г хлористой меди и 10 г хлористого аммония. Бутылку охлаждают ниже 0° и добавляют холодный винилацетилен. Бутылку закрывают и вместе с содержимым помещают в водяную баню с температурой 30°, где встряхивают в течение нескольких часов. Содержимое бутылки переносят в делительную воронку и нижний водный слой отделяют. Верхнюю органическую фазу промывают водой, сушат хлористым кальцием и добавляют небольшие количества антиокислителя — пирогаллола или гидрохинона. Затем ее перегоняют в вакууме на циркулирующей колонке с низкотемпературной головкой, охлаждаемой жидким азотом. Температуру кипения хлоропрена при 100 мм давления 6,4°. Этот диен очень реакционно-способен и должен быть превращен в полимер сразу же после перегонки по описываемой ниже методике.

Никогда не пробуйте проводить полимеризацию хлоропрена с титанорганическим катализатором, может произойти взрыв большой силы!

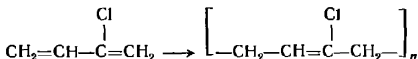
183. Полимеризация хлоропрена [48]



Хлоропрен полимеризуется в высокомолекулярные материалы в разнообразных условиях. Несколько различных типов полимера было описано Карозерсом. Высокомолекулярные соединения, известные как μ -полимеры, получают следующим образом: около 40 мл

хлоропрена помещают в бутылку емкостью 50 мл, закрывают корковой пробкой или навинчивающейся крышечкой и оставляют стоять при комнатной температуре (на бутылку не должен падать прямой свет). Самопроизвольная полимеризация начинается почти немедленно, и спустя 24 часа вязкость образца значительно увеличивается. Через 4 дня можно наблюдать образование густого бесцветного геля, пластифицированного неизмельченным хлоропреном. Через 10 дней полимеризации гель несколько сокращается в объеме и становится плотнее и компактнее. Полимер бесцветен или слегка желтоват и представляет собою прозрачный эластичный материал, напоминающий вулканизированный мягкий каучук.

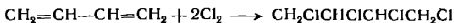
184. Полимеризация хлоропрена в эмульсии [185]



Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводится по следующей методике: 100 г свежеперегнанного хлоропрена эмульгируют в 150 мл воды, содержащей 4 г древесной смолы, 0,6 г серы, 0,8 г едкого натра, 0,5 г персульфата калия и 0,7 г натриевых солей продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида или другого эмульгатора. За ходом полимеризации следят по изменению удельного веса [27]. Плотность эмульсии увеличивается со временем, и полимеризация может считаться завершенной, когда удельный вес достигает 1,068—1,070. Полимер осаждают подкислением 2 мл разбавленной уксусной кислоты или эмульсией выдерживают в присутствии тетраэтилтиурам дисульфида. Во время этой выдержки свойства полимера улучшаются в результате воздействия дисульфида на S-связи в полимере [129], в результате чего образуется более растворимый и пластичный продукт. Коагулированный полимер, полученный любым способом, отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат воздухом при 120°. При необходимости полимер совмещают.

Наконец, интересный диеновый полимер, который представляет собой твердый плотный материал, но не эластомер, получают иницированной персульфатом полимеризацией 2, 3-дихлорбутадиена. Этот полимер можно получить методами, описанными Куном, который нашел условия, необходимые для образования полимера, способного формоваться и отливаться.

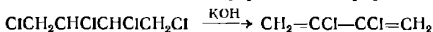
185. Синтез 1, 2, 3, 4-тетрахлорбутана [93]



В 2-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода газа и обратным холодильником, помещают 600 мл

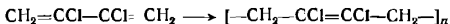
хлороформа. Бутадиен (54 г) и хлор (140 г) пропускают через хлороформ из баллонов в течение 15 мин. Температуру в реакционном сосуде поддерживают низкой с помощью ледяной бани с солью. Когда весь бутадиен и хлор введен, полученный раствор фракционируют перегонкой при атмосферном давлении. Фракция, отобранная в интервале 209—220°, является 1, 2, 3, 4-тетрахлорбутаном; продукт достаточно чист, чтобы быть использованным на следующей стадии.

186. Синтез 2, 3-дихлорбутадиена-1, 3 [93]



94 г тетрахлорбутана, полученного, как описано выше, растворяют в 32 г метанола. Смесь добавляют при перемешивании к 219 г 27%-ного едкого кали в метаноле, поддерживая все время температуру 10—15°. На этот процесс требуется примерно 1 час. Затем температуре дают возможность подняться до 25° и продолжают перемешивание еще 2 часа. Реакционную массу фильтруют и фильтрат выливают в дистиллированную воду (4 л). Отделяется масло лимонного цвета, которое извлекают, сушат над хлористым кальцием, лучше в присутствии ингибитора — гидрохинона. После сушки продукт перегоняют при давлении примерно 80 мм, при этом давлении он кипит в пределах 45—50°. Мономер полимеризуется очень легко, его не следует хранить продолжительное время. Перед применением его подвергают дополнительной перегонке.

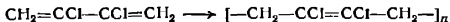
187. Полимеризация 2, 3-дихлорбутадиена [93]



Смесь 330 мл свежевскипяченной дистиллированной воды, 100 г дихлорбутадиена, 1 г моющего средства (натриевой соли алкилсульфокислоты), 0,02 г персульфата калия и 0,02 г тиюфенола помещают в бутылку (без доступа воздуха) и перемешивают встряхиванием при 30—40° в течение 24—48 час. Полученный латекс полимера коагулируют метанолом, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полимер должен иметь логарифмическую приведенную вязкость примерно 1,0 (0,5%-ный раствор в о-дихлорбензоле при 110°).

Из полимера можно получить волокно при температуре порядка 200—250° или отпрессовать прозрачные плотные пленки. Пленки и волокна способны ориентироваться при растяжении, конечные продукты имеют высокую кристалличность.

188. Термическая полимеризация дихлорбутадиена [93]

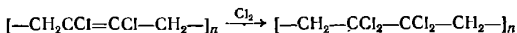


Смесь 120 г дихлорбутадиена и 0,2 г тиюфенола помещают в бутылку, которую продувают азотом и закрывают. Смесь перемешивают.

вают встряхиванием при 25° в течение 3 дней, после чего извлекают смолу; ее логарифмическая приведенная вязкость составляет ~0,5 (0,5%-ный раствор в *o*-дихлорбензоле при 110°). Материал пригоден для вытягивания волокна и формирования пленок и листов.

Хотя двойная связь в полимерной цепи полидихлорбутадиена относительно инертна, она может вызывать затруднения при формовании или прядении вследствие сшивания цепей. Утверждают, что последующее хлорирование по двойной связи в полимере уменьшает эту трудность и в то же время увеличивает растворимость полимера.

189. Полимеризация дихлорбутадиена с последующим хлорированием полученного продукта [93]



25 г 2, 3-дихлорбутадиена и 55 г метанола смешивают и раствор кипятят с обратным холодильником в течение 3 час. Осажденный полимер отфильтровывают из холодного раствора и растворяют в хлороформе. Хлор пропускают из баллона через раствор в течение 5 мин при 20°. После этого через раствор быстро пропускают воздух для удаления непрореагировавшего хлора. Хлороформ, в котором растворен полимер, отгоняют и остается смола, которая плавится примерно при 140°. Этот материал пригоден для изготовления прозрачных плотных пленок и волокон. Например, порцию полимера весом 2 г расплавляют под прессом при 150° между листами из алюминиевой фольги. Полученную пленку толщиной примерно 0,25 мм извлекают из-под пресса и быстро охлаждают в холодной воде. Лист или пленку, полученную таким образом, растягивают в четырех направлениях примерно на 500%. Такая пленка высокоструктурна, очень гибка и прозрачна. Она должна иметь прочность 700—1050 кг/см².

ЛИТЕРАТУРА

1. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г., Сополнмеризация, Издательство, Москва, 1953.
2. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Ойбон П., Кинетика радиальной полимеризации виниловых соединений, Издательство, Москва, 1961.
3. Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, Издательство, Москва, 1958.

4. Boundy R. H., Boyer R. F., ed. *Styrene, Its Polymers, Copolymers, and Derivatives*, Reinhold, New York, 1952.
5. Bovey F. A., Kolthoff I. M., Medalia A. I., Meehan E. J. *Emulsion Polymerization*, Interscience Publishers, New York, 1955.
6. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
7. Гейлорд Н., Марк Г., *Линейные и стереорегулярные полимеры*, Издательство, Москва, 1962.
8. Kainer F., *Polvinylchloride und Vinylchloride Mischpolymerisate*, Springer-Verlag, Berlin, 1951.
9. Krczil F., *Kurzes Handbuch der Polymerisations-Technik*, Leipzig, Akademische verlagsgesellschaft, Becker and Erler, 1940—1941.
10. Marchionna F., *Butalastic Polymers*, Reinhold, New York, 1946.
11. Mark H., ed., *Collected Papers of Wallace H. Carothers on High Polymeric Substances*, Interscience Publishers, New York, 1940.
12. Plesch P. A., *Cationic Polymerization and Related Complexes*, Academic Press, New York, 1954.
13. Raff R. A. V., Alison J. B., *Polyethylene*, Interscience Publishers, New York, 1956.
14. Renfrew A., *Polyethylene: The Technology and Uses of Ethylene Polymers*, Interscience, New York, 1957.
15. Schildknecht C. E., *Polymer Processes*, Interscience, New York, 1956.
16. Schildknecht C. E., *Vinyl and Related Polymers*, Wiley, New York, 1952.
17. Штаудингер Г., *Высокомолекулярные органические соединения*, ОНТИ, Ленинград, 1935.
18. Whitby G. S., e., *Synthetic Rubber*, Wiley, New York, 1953.
19. Adams H. E., Stearns R. S., Smith W. A., Binder J. L., *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1507 (1958).
20. Alderman V. U., Hanford W. E., пат. США 2348705, May 16, 1944.
21. Anderson A. et al., пат. США 2721189, October 18, 1955.
- 21A. American Cyanamide Co., *New Products Bulletin*, Coll. Vol. III.
22. Anderson A. W., Merckling N. G., Settlage P. H., пат. США 2799668, July 16, 1957.
23. Ardis A. E., пат. США 2615865, October 28, 1952.

24. Ardis A. E., Averill S. T., Gilbert H., Miller F. F., Schmidt R. F., Stewart F. D., Trumball H. L., J. Am. Chem. Soc., 72, 1305 (1950).
25. Arnold H. W., Brubaker M. M., Dorough G. L., пат. США 2301356, Nov. 10, 1942.
26. Barb W. G., J. Am. Chem. Soc., 75, 224 (1953).
27. Barrows R. S., Scott G. W., Ind. Eng. Chem., 40, 2193 (1948).
28. Baxter W. N., пат. США 2842531, July 8, 1959.
29. Beaman R. G., частное сообщение.
30. Beaman R. G., J. Am. Chem. Soc., 70, 3115 (1948).
31. Beasley J. K., J. Am. Chem. Soc., 75, 6123 (1953).
32. Billmeyer F. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., 75, 6118 (1953).
33. BIOS Report, PB 19269.
34. Брит. пат. 505120, May 5, 1939.
35. Брит. пат. 570711, July 19, 1945.
36. Брит. пат. 741236, November 30, 1955.
37. Брит. пат. 741238, November 30, 1955.
38. Брит. пат. 741239, November 30, 1955.
39. Брит. пат. 777538, June 26, 1957.
- 39A. Брит. пат. 776326, June 5, 1957.
40. Брит. пат. 786960, November 27, 1957.
41. Brody H., Ladacki M., Milkovitch R., Szwarc M., J. Polymer Sci., 25, 221 (1957).
42. Bryant W. M. D., Voter R. C., J. Am. Chem. Soc., 75, 6113 (1953).
43. Butler G. B., Angelo R. J., J. Am. Chem. Soc., 79, 3128 (1957).
44. Caffie J. D., et al. пат. США 2431461, November 25, 1947.
45. Campbell T. W., пат. США 2842532, July 8, 1958.
46. Campbell T. W., итал. пат. 579572, July 16, 1958.
47. Campbell T. W., Haven A. C., Jr. J. Appl. Polym. Sci., 1, 79 (1959).
48. Carothers W. H., Williams I., Collins A. M., Kirby J. E., J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931).
49. Coffman D. D., пат. США 2326287, August 10, 1943.
50. Coffman D. D., пат. США 2334476, November 16, 1943.
51. Coffman D. D., Ford T. A., пат. США 2419008, April 15, 1947.
52. Coffman D. D., Ford T. A., пат. США 2419009, April 15, 1947.

53. Coffman D. D., Ford T. A., пат. США 2419010, April 15, 1947.
54. Conaway R. F., пат. США 2008577, August 3, 1937.
55. Cotman J. D., Jr. J. Am. Chem. Soc., 77, 2791 (1955).
56. Crawford J. W. C., J. Soc. Chem. Ind. (Trans.), 68, 201 (1949).
57. Dainton F. S., Ivin K. J., Proc. Roy. Soc. (London) A212, 66 (1952).
58. Dangelmajer C., пат. США 2246915, June 24, 1941.
59. D'Ianni J. D., Ind. Eng. Chem., 40, 253 (1948).
60. Dorough G. L., пат. США 2384239, September 4, 1945.
61. Dow Chemical Company, Product Bulletin, Handling Precautions for Vinylidene Chloride Monomer.
62. Dow Chemical Company, Product Bulletin, The Polymerization of Styrene.
63. Elotson R. M., Jones G. D., J. Am. Chem. Soc., 76, 210 (1950).
64. Evans E. E., Goodman A., Grandine L. D., частное сообщение.
65. Fawcett E. W., Gibson R. O., Perrin M. W., пат. США 2153553, April 11, 1939.
66. FIAT Report, PB 44674.
67. Field N. D., частное сообщение.
68. Fikentscher H., Herrie K., Modern Plastics, 23, 157 (1945).
69. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., 61, 1518 (1939).
70. Forster M. O., Newman S. H., J. Chem. Soc., 97, 2570 (1910).
71. Frazer A. H., частное сообщение.
72. Франц. пат. 922429, July 9, 1947.
73. Пат. ФРГ 1040795, October 9, 1958.
74. Пат. ФРГ 1040796, October 9, 1958.
75. Gilbert H., Miller F. F., пат. США 2615867, October 28, 1952.
76. Gilman H., McGlumphey B., Bull. Soc. chim. Belg., 43, 1326 (1928).
77. Glavis F. J., Ryden L. L., Marvel C. S., J. Am. Chem. Soc., 59, 707 (1937).
78. Hall L. A. R., Belanger W. J., Kirk W., Jr., Sundstrom Y., J. Appl. Polym. Sci., 2, 246 (1959).
79. Hanford W. L., пат. США 2396785, March 19, 1946.

80. Hanson A. W., Goggins W. C., пат. США 2238020, April 15, 1941.
81. Hedrich R. M., пат. США 2653973, September 29, 1953.
82. Hennion G. F., Price C. C., McKeon T. F., Jr., Org. Syn., 1958, 70.
83. Herrmann W. O., Haehne W., Ber., 60, 1658 (1927).
84. Herrmann W. O., Haehne W., пат. США 1672156, June 5, 1928.
85. Herrmann W. O., Haehne W., пат. США 2109883, May 1, 1938.
86. Hersberger A. B., Reid J. C., Heiligmann R. G., Ind. Eng. Chem. 37, 1075 (1945).
87. Heuer W., Герм пат. 724889, September 9, 1942.
88. Hiltner J. R., Bartoe W. F., пат. США 2264376, Dec. 2, 1941.
89. Horne S. E., Kiehl J. P., Shipman J. J., Folt V. L., Wilson E. A., Reinhart M. A., 68th Meeting of the Division of Rubber Chemistry of the American Chemical Society, Philadelphia, November 3, 1955.
90. Horne S. E., Kiehl J. P., Shipman J. J., Folt V. L., Gibbs C. F., Wilson E. A., Newton E. B., Reinhart M. A., Ind. Eng. Chem., 48, 784 (1956).
91. Houtz R. C., пат. США 2341553, February 15, 1944.
92. Houtz R. C., пат. США 2388325, November 6, 1945.
- 92A. Houtz R. C., Text. Res. J., 20, 796 (1950).
93. Hunt L. B., Канад. пат. 525592, May 29, 1956.
94. Hunt M., пат. США 2471959, May 31, 1949.
95. Hunt M., Marvel C. S., J. Am. Chem. Soc., 57, 1691 (1935).
96. Iwakura Y., et al., Chem. of High Polymers (Japan), 13, 390 (1956).
97. Jenckel E., Eckmanns-Mettegang H., Rumbach B., Makromol. Chem., 4, 15 (1949).
98. Johnson J. E., Blizzard R. H., Carhart H. W., J. Am. Chem. Soc., 70, 3664 (1948).
99. Jones G. D., J. Org. Chem., 9, 500 (1944).
100. Jones G. D., Barnes C. E., пат. США 2515714, July 18, 1950.
101. Jones J. F., Polym. Sci., 33, 7, 15, 513 (1958).
102. Joyce R. M., пат. США 2394243, February 5, 1946.
103. Jung S. L., частное сообщение
101. Kelly D. J., Tobolsky A. V., J. Am. Chem., 81, 1587 (1959),

105. Kolthoff I. M., Dale W. J., J. Am. Chem. Soc., 69, 442 (1947).
106. Kranzlein G., Reis H., пат. ФРГ 765265, January 1, 1954.
107. Kropa E. L., пат. США 2446049, July 27, 1948.
108. Kung F. E., пат. США 2377085, May 29, 1945.
109. Land E. A., West C. D., Coll. Chem., vol. 6. Reinhold, New York, 1946, p. 160.
- 109A. Larchar A. W., Pease D. C., пат. США 2816883, December 17, 1957.
110. Lichty J. G., пат. США 2231838, February 11, 1941.
111. Marks B. M., пат. США 2383069, August 21, 1945.
112. Marvel C. S., Bailey W. J., Inskeep G. E., J. Polym. Sci., 1, 275 (1946).
113. Marvel C. S., Cowan J. C., J. Am. Chem. Soc., 61, 3156 (1939).
114. Marvel C. S., Deanin R., Overberger C. G., Kuhn B. M., J. Polym. Sci., 3, 128 (1948).
115. Marvel C. S., Dec J., Cooke H. G., Jr., Cowan J. C., J. Am. Chem. Soc., 62, 3495 (1940).
116. Marvel C. S., Levesque C. L., J. Am. Chem. Soc., 61, 3244 (1939).
117. Marvel C. S., Sample J. H., Roy Max F., J. Am. Chem. Soc., 61, 3241 (1939).
118. Marvel C. S., Vest R. D., J. Am. Chem. Soc., 79, 5771 (1957).
119. Mast W. C., Fisher C. H., Ind. Eng. Chem., 41, 790 (1949).
120. Mayo F. R., Miller A. A., J. Am. Chem. Soc., 78, 1023 (1956).
121. Mayo F. R., Walling C., Chem. Rev., 46, 191 (1950).
122. McIntire O. R., пат. США 2515250, July 18, 1950.
123. Meyer A. W., Hampton R. R., Davison J. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 2295 (1952).
124. Miller A. A., Mayo F. R., J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956).
125. Miller H. F., Flowers R. G., пат. США 2445181 (July 13, 1948)
126. Minsk L. M., Priest W. J., Kenyon W. O., J. Am. Chem. Soc., 63, 2715 (1941)
127. Munters G., Tanberg J. G., пат. США 2023204, December 3, 1935.

128. Mixer R. Y., Bailey D. L., *J. Polym. Sci.*, **18**, 573 (1955).
129. Mochel W. E., Peterson J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1426 (1949).
130. Morton A. A., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1488 (1950).
131. Morton A. A., Bolton F. H., Collins F. W., Cluff E. F., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2876 (1952).
132. Morton A. A., Darling B., Davidson J., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **14**, 734 (1942).
133. Morton A. A., Knott D. M., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **13**, 649 (1941).
134. Morton A. A., Letsinger R. L., Magat E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 950 (1947).
135. Morway A. J., Miller F. L., *nat. CIIA* 2243470, May 27, 1941.
136. Mowry D. T., *nat. CIIA* 2417607, March 18, 1947.
137. Müller-Gunradi M., Otto M., *nat. CIIA* 2203873, June 11, 1940.
138. Natta G., *J. Polym. Sci.*, **16**, 143 (1955).
139. Natta G., *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956).
140. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Giannine U., Cesca S., *Angew. Chem.*, **71**, 205 (1959).
141. Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Manteca E., Mazzanti G., Moragli G., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955).
142. Newman M. S., Addor R. W., *J. Am. Chem.*, **75**, 1263 (1953).
143. Newman M. S., Addor R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3789 (1955).
144. Nieuwland J. A., Calcott W. S., Downing F. R., Carter A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4197 (1931).
145. Nystrom R. F., Brown W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3739 (1948).
146. Overberger C. G., Baldwin D. E., Gregor H. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4864 (1950).
147. Plambeck L., *nat. CIIA* 2462422, February 22, 1949.
148. Plunkett R. J., *nat. CIIA* 2230654, February 4, 1941.
149. Pollach M. A., *nat. CIIA* 2870193, January 20, 1959.
150. Reding F. P., *J. Polym. Sci.*, **21**, 547 (1956).
151. Reinhardt R. C., *Chem. Eng. News*, **25**, 2136 (1947).
- 151A. Renfrow W. B., Jr., Hauser C. R., *Org. Syn., coll. vol. 11*, Wiley, New York, 1943, p. 607.

152. Repp W., Keysper E., Dorrer E., пат. США 2072465, March 2, 1937.
153. Reppe W., Schuster Curt, пат. США 2265450, December 9, 1941.
154. Roedel M. J., J. Am. Chem. Soc., 75, 6110 (1953).
155. Rosenthal F., пат. США 2533620, December 12, 1950.
156. Rüber C. N., Ber., 44, 2392 (1911).
157. Ruff O., Bretschneider O., Z. anorg. allgem. Chem., 210, 173 (1933).
158. Ryden L. L., Marvel C. S., J. Am. Chem. Soc., 57, 2311 (1935).
159. Sargeant D. E., пат. США 2560251, July 10, 1951.
160. Schulz R. C., Makromol. Chem., 17, 62 (1956).
161. Schulz R. C., Kern W., Makromol. Chem., 18/19, 4—8 (1956).
162. Schildknecht C. E., Gross S. T., Davidson H. R., Lambert L. M., Zoss A. O., Ind. Eng. Chem., 40, 2104 (1948).
163. Schildknecht C. E., Zoss A. O., McKinley C., Ind. Eng. Chem., 39, 180 (1947).
164. Schoene D. L., пат. США 2474808, July 5, 1949.
165. Scholoff F., Scherer O., Герм. пат. 677071, June 17, 1939.
- 165A. Schulz R. C., Elyer P., Kern W., Chimia, 13, 235 (1959).
166. Schuster C., Sauerbier R., Fikentscher H., пат. США 2335454, November 30, 1943.
167. Scott N. D., пат. США 2181771, November 28, 1939.
168. Scott N. D., Walker J. F., Hansley V. L., J. Am. Chem. Soc., 58, 2442 (1936).
169. Shashoua V. E., частное сообщение.
170. Shell Development Company, Report S-9976, June 25, 1947.
171. Snyder H. R., Anderson H. V., Hallad D. D., J. Am. Chem. Soc., 73, 3258 (1951).
172. Sperati C. A., Franta W. A., Starkweather H. W., J. Am. Chem. Soc., 75, 6127 (1953).
173. Stamatoff G. S., пат. США 2400957, May 18, 1946.
174. Stavely F. W. et al., The 68th Meeting of the Division of Rubber Chemistry of the American Chemical Society, Philadelphia, November 3, 1955.
175. Stavely F. W., et al., Ind. Eng. Chem., 48, 778 (1956).
176. Strain D. E., Kennelly R. G., Dittmar H. R., Ind. Eng. Chem., 31, 382 (1939).

177. Szwarc M., *Nature*, 178, 1168 (1950).
178. Szwarc M., Levy M., Milkovich R., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656 (1956).
179. Thomas R. M., пат. США 2873230, February 10 1959.
180. Thomas R. M., Sparks W. J., пат. США 2356128, August 22, 1944.
181. Ufer H., пат. США 2163180, June 20, 1939.
182. Vosburgh W. G., частное сообщение.
183. Voss A., Dickhaeuser E., пат. США 2047398, July 14, 1936.
184. Waack R., Rembaum A., Coombes J. D., Szwarc M., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2026 (1957).
185. Walker H. W., Mochel W. E., *Proc. Second Rubber Tech. Conf.*, 69—78 (1948).
186. Walling C., Seymour D., Wolfstirn K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1544 (1948).
187. Werkema T. E., пат. США 2658058, November 3, 1953.
188. Wernitz J. H., пат. США 2497705, February 14, 1950.
189. Wieland H., Sakellarios E., *Ber.*, 52, 898 (1919).
190. Wiley R. H., Moffat J., *J. Org. Chem.*, 22, 995 (1957).
191. Wiley R. M., пат. США 2160931, June 6, 1939.
192. Wiley R. M., пат. США 2183602, December 19, 1939.
193. Williams J. L. R., Van Den Berghe J., Dunham K. R., Dulmage W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1/16 (1957).
194. Willstatter R., Wirth T., *Ber.*, 46, 535 (1913).
195. Wilson D. L., пат. США 2399970, May 11, 1946.
196. Worrall B., Pinner S. H., *J. Polym. Sci.*, 34, 229 (1959); *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 122 (1959).
197. Ziegler K., Martin H., *Makromol. Chem.*, 18/19, 186 (1956).
198. Ziegler K., Holzlecamp E., Breil H., Martin H., *Angew. Chem.*, 67, 426, 541 (1955).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛОВ

I. ВВЕДЕНИЕ

Во многих случаях можно прямо перейти от циклического мономера к линейному высокополимеру путем полимеризации с раскрытием циклов. Эти полимеры являются полимерами конденсационного типа, хотя при этом не наблюдается ни выделения небольших молекул, ни перемещения атомов водорода. Полимеризация с раскрытием циклов может быть ускорена катализаторами, которые типичны для полимеризации мономеров винильного типа. Большинство из них катионного или анионного характера; описано только небольшое число свободно-радикальных инициаторов, которые недостаточно хорошо изучены.

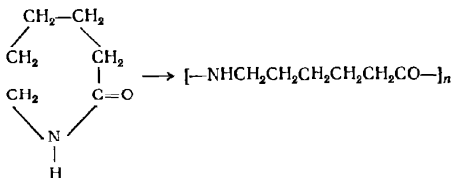
Хотя имеется много гетероциклических соединений, образующих полимеры с раскрытием циклов, здесь будут рассмотрены только те, которые образуют полимеры в условиях, обсуждавшихся в гл. 1.

II. ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИДЫ

Интересной особенностью полимеризации с раскрытием циклов является связь между размером циклов и способностью его к полимеризации. Капролактамы — соединение с семичленным циклом — легко полимеризуется при высокой температуре с анионными катализаторами. Бутиролактамы — соединения с пятичленным циклом — полимеризуется также анионными катализаторами, но только при низкой температуре; при температуре выше $60-80^{\circ}$ в присутствии катализатора полимер превращается в мономер. Валеролактамы — соединения с шестичленным циклом — настолько стабилен, что до сих пор не удалось найти удовлетворительных методов его полимеризации.

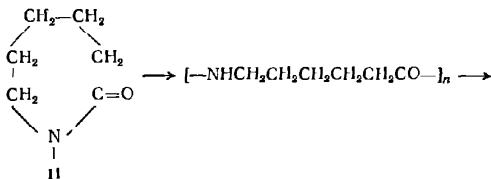
Зависимость между способностью к полимеризации циклических амидов и напряжением в циклах была широко изучена Холлом [23—27], который исследовал полимеризацию полициклических и мостиковых соединений, а также более простых систем.

Анионная полимеризация капролактама в найлон-6



проходит очень быстро при повышенных температурах, и в результате образуется полимер с высокой вязкостью. Если этот полимер выдерживается при повышенной температуре, вязкость падает и равновесие устанавливается на продукте со значительно более низкой вязкостью. Поскольку очевидно, что распад полимерной цепи не является определяющим фактором, недавно было показано, что этот факт можно объяснить изменением распределения по молекулярному весу [28].

190. Быстрая полимеризация ϵ -капролактама в найлон-6 в присутствии анионного катализатора [14, 38]

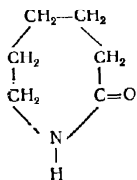


Капролактамы перед применением очищают путем двукратной перекристаллизации из циклогексана. Затем его выдерживают в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре над фосфорным ангидридом в течение 48 час, предпочтительно при давлении ниже 0,1 мм. После такой обработки содержание воды должно быть менее 0,15% (определяется титрованием по К. Фишеру).

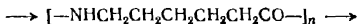
Определенное количество капролактама, обычно около 25 г, расплавляют при температуре приблизительно 80—100° под азотом в ампуле для полимеризации, снабженной капиллярной трубкой для ввода азота. К расплавленному капролактаму добавляют дисперсию натрия в ксилоле в количестве 0,04—0,08% натрия из расчета на капролактама. Смесь капролактама и его натревой соли может храниться в расплавленном состоянии в течение многих часов без потери активности. Чтобы вызвать полимеризацию этой смеси, температуру повышают до 255—256° возможно быстрее при помощи паровой бани. От момента подъема температуры до полного завершения полимеризации требуется приблизительно 5 мин. Ход полимеризации можно контролировать по скорости подъема пузырьков азота, выходящих из капилляра в нижнем слое жидкости. Как только начинается полимеризация, скорость подъема пузырьков резко уменьшается и жидкость принимает консистенцию очень густого меда. Полимеризация завершается спустя 6 мин; полимер обладает логарифмической приведенной вязкостью около 2,5 (0,5%-ный раствор в муравьиной кислоте). Если полимер выдерживается при повышенной температуре больше 6 мин, распределение по молекулярным весам изменяется и вязкость понижается. Через несколько часов она достигает значения ~ 1 .

Этот синтез может быть проведен с другими щелочными катализаторами, например вместо натрия можно использовать литий, калий, гидрид лития, гидрид натрия или алюмогидрид лития. Однако дисперсия металлического натрия наиболее удобна для проведения реакции.

Поликапроамид, или найлон-6, полученный по приведенному выше методу, имеет вид твердой роговидной массы с т. пл. около 215°. Полимер можно перерабатывать в прочные пленки выдавливанием при помощи лабораторного пресса или в волокно экструзией на прядильной машине. Как волокно, так и пленки при растяжении над нагретой поверхностью приобретают высокую прочность благодаря образованию высокоориентированных кристаллических структур. Прочность полимера можно очень наглядно продемонстрировать, вытаскивая капилляр из вязкой массы полимера приблизительно через 5 мин после начала реакции полимеризации еще до охлаждения; при этом вязкая масса будет вытягиваться из горячей зоны и быстро застывать. Можно вытянуть длинное и прочное волокно прямо на конце капилляра.



101. Полимеризация капролактама
в присутствии воды [29, 30]



Полимеризация капролактама с водой в качестве катализатора не связана с гидролизом капролактама с последующей типичной поликонденсацией образующейся аминокислоты. Полимер образуется в результате взаимодействия конца растущей цепи с циклическим мономером [30] аналогично тому, как это отмечено ниже для случая полимеризации карбоангидридов.

Полимеризация капролактама проводится в две стадии. В ампулу для полимеризации помещают 56 г очищенного капролактама. Очищать капролактамы рекомендуется перекристаллизацией из циклогексана. К очищенному капролактаму добавляют 1 мл воды и ампулу запаивают в атмосфере азота (см. гл. 3, синтез № 2). Ампулу нагревают до 250° и выдерживают при этой температуре в течение приблизительно 6 час, затем охлаждают, осторожно вскрывают и повторно нагревают в токе азота до 250—255°. В течение этого периода большая часть воды удаляется струей азота. Полимеризацию продолжают в атмосфере азота около 2 час. Полимер получается в виде исключительно вязкого расплава, который застывает в жесткую роговидную массу. По мере дальнейшего нагревания расплава в токе азота вязкость увеличивается. В обычной промышленной практике для получения полимера с удовлетворительной для переработки вязкостью к исходной смеси добавляют небольшое количество уксусной кислоты, действующей как агент, обрывающий цепь и регулирующий молекулярный вес полиамида.

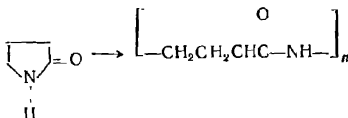
Было отмечено, что полимеризация циклических лактамов, таких, как бутиролактамы и капролактамы, очень эффективно ускоряется незначительными количествами N-ациллактамов. Следующий пример хорошо иллюстрирует влияние ацетиллактама на полимеризацию капролактама.

192. Полимеризация капролактама в присутствии N-ацетилкапролактама и натрийкапролактама

В стеклянную ампулу для полимеризации помещают 25 г капролактама, который затем расплавляют на паровой бане в атмосфере азота. К расплавленному капролактаму добавляют 0,6 г гидроксида натрия, который растворяется, образуя N-натрийпроизводное. Эту смесь можно выдерживать при 139° (баня из паров кипящего ксилола) в течение нескольких часов, причем никакого полимера не образуется. К расплавленному капролактаму, содержащему N-натрийпроизводное, добавляют 0,33 г N-ацетилкапролактама при 139°. Ампулу встряхивают, чтобы перемешать содержимое, которое быстро затвердевает. Спустя 30 мин ампулу охлаждают и вскрывают, полимер измельчают, например на мельнице Вайли. Измельченный продукт экстрагируют водой и высушивают; получается высокомолекулярный поликапроамид с выходом примерно 80% и логарифмической приведенной вязкостью порядка 1 (раствор в м-крезоле). Заметим, что полимеризация, описанная здесь, имеет место при температуре ниже температуры плавления полимера,

следовательно, при полимеризации капролактама переходит прямо из жидкого в твердое по нмерное состояние.

193. Низкотемпературная полимеризация γ -бутиролактама
в найлон-4 [23, 24, 26, 40]



500 г свежеперегнанного γ -бутиролактама помещают в 1-литровую круглодонную трехгорлую колбу под сухим азотом. Абсолютно необходимо защитить свежеперегнанный лактам от соприкосновения с влагой, так как он исключительно гигроскопичен, и адсорбция любого количества влаги будет мешать полимеризации. Колбу нагревают при помощи закрытого колбонагревателя до температуры $\sim 80^\circ$, после чего в течение 1 часа добавляют 5 г металлического калия (*опасно!*), взвешенного под сухим гексаном. Затем из колбы отгоняют в вакууме приблизительно 100 мл мономера, чтобы удалить побочные продукты взаимодействия пирролидона с калием. Колбу, содержащую приблизительно 400 г лактама и несколько грамм катализатора N-калийбутиролактама, останавливают охлаждаться до комнатной температуры в атмосфере азота с защитой от влаги воздуха. Полимеризация начинается по достижении температуры в колбе приблизительно 50° . Колбу оставляют стоять на 12 час, затем полимер извлекают и дробят. Чтобы разрезать массу на куски, необходимо использовать ножовку по металлу; куски можно измельчать дальше до размера, позволяющего легко промывать и перерабатывать полимер. (Если полимеризация пр идет до более низкой степени конверсии, образуется полужидкая смесь полимера с мономером, которую можно прямо профильтровать для отделения мономера.) Полимер, тщательно промытый водой и высушенный, может все же иметь достаточно высокий молекулярный вес, чтобы быть использованным для переработки. Промытый полимер высушивают в вакууме при 70° . Выход должен быть в пределах 300—320 г, логарифмическая приведенная вязкость 1,2—1,8 (0,5%-ный раствор в м-крезоле). Полимер растворим в муравьиной кислоте с образованием вязких растворов, из которых могут быть отлиты упругие пленки или изготовлены волокна по методам, описанным в гл. 2. Полимер кристалличен и имеет резко выраженную температуру плавления (265°), близкую по значению к температуре плавления найлона-66.

III. N-КАРБОАНГИДРИДЫ α -АМИНОКИСЛОТ [2, 15, 16, 18, 34, 59, 62]

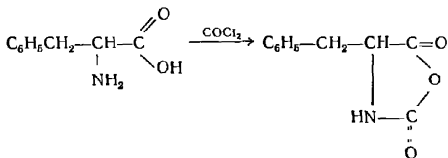
Многие натуральные волокна (например, шерсть) являются полипептидами, т. е. полиамидами на основе

ном шкафу. Все выделяющиеся газы должны тщательно промываться.

Чистый *L*-лейцин перекристаллизовывают из воды и высушивают. Образец аминокислоты весом 32 г смешивают с очищенным диоксаном (400 мл) в трехгорлой 2-литровой колбе. Медленный ток фосгена из баллона пропускают во взвесь кислоты в диоксане в течение 45 мин при температуре около 40°. После того как барботирование фосгена заканчивается, через раствор пропускают быстрый ток сухого воздуха в течение 16 час для удаления избытка фосгена. Затем диоксан удаляют в вакууме при 40°. Остаток быстро и полностью закристаллизовывается. Продукт перекристаллизовывают непосредственно перед применением из смеси серного и петролейного эфиров. Продукт плавится при 76—77°, он очень чувствителен к влаге. Перекристаллизацию и обработку продукта лучше проводить в сухом боксе.

При синтезе существенно, чтобы *L*-лейцин был чистым, не загрязненным другими аминокислотами, например тирозином и др.

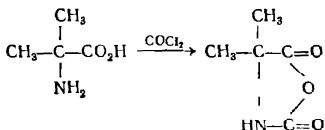
195. Синтез 4-бензилоксазолид-2, 5-диона [15, 16, 18]



Предупреждение! Фосген очень опасен, все операции с ним необходимо проводить осторожно, в хорошо вентилируемом шкафу. Все выделяющиеся газы должны тщательно промываться.

20 г *D, L*-фенилаланина растворяют в 400 мл чистого диоксана и обрабатывают фосгеном, пропускаемым медленным током в течение 2 час при 40°. Избыток фосгена и растворителя удаляют током сухого воздуха или азота и остаток нагревают в вакууме до 40°. Твердый остаток перекристаллизовывают из смеси этилацетата и петролейного эфира. Выход около 60%, продукт плавится при 127°, очень чувствителен к влаге (см. синтез № 194).

196. Синтез 4, 4-диметилксазолид-2, 5-диона [15, 16, 18]

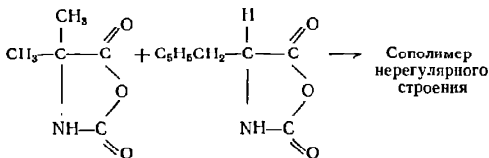


Предупреждение! Фосген очень опасен, все операции с ним необходимо проводить осторожно в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Все выделяющиеся газы должны тщательно промываться.

15 г α-аминоизомасляной кислоты в 400 мл чистого диоксана обрабатывают фосгеном, пропускаемым медленным током в течение 9 час при 50°. Диоксан и избыток фосгена удаляют током сухого воздуха или азота. Маслянистый остаток затвердевает при нагревании в вакууме до 40°. Твердый продукт растворяют в минимальном количестве горячего хлороформа, который должен быть очищен перед самым применением, для удаления из него влаги и спирта, используемого в качестве стабилизатора. Хлороформный раствор фильтруют и обрабатывают тремя объемами петролейного эфира.

Кристаллический продукт с т. пл. 95—97° получается с выходом около 80%. Его следует еще раз перекристаллизовать перед полимеризацией и хранить, предохраняя от контакта с влагой воздуха.

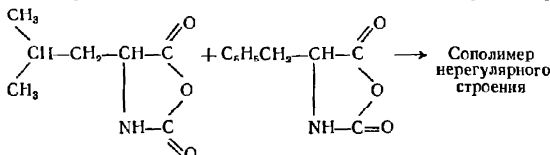
197. Сополимеризация 4,4-диметил-оксазолид-2,5-диона с 4-бензил-D, L-оксазолид-2,5-дионом [15, 16, 18]



Раствор 2,6 г (0,02 моля) 4,4-диметил-оксазолид-2,5-диона и 3,8 г (0,02 моля) 4-бензил-D, L-оксазолид-2,5-диона в 70 мл бензола обрабатывают раствором 0,5 мл воды в 1 мл очищенного диоксана. Вязкость раствора заметно повышается в течение 6 дней. При выливании раствора на стеклянную поверхность и испарении растворителя образуется тонкая пленка полимера.

Аналогично можно приготовить сополимер этих соединений в соотношении 1:2. Для этого в 70 мл бензола добавляют 1,3 г (0,01 моля) 4,4-диметил-оксазолид-2,5-диона и 3,8 г (0,02 моля) 4-бензил-D, L-оксазолид-2,5-диона и 0,25 мл диоксана, содержащего 1% анилина. Полимеризация протекает приблизительно 10 дней. После этого периода прозрачный раствор может быть использован для отливки прозрачных упругих пленок. При растяжении пленок имеет место ориентация.

198. Получение сополимера *L*-лейцина и *D, L*-фенилаланина [15, 16, 18]

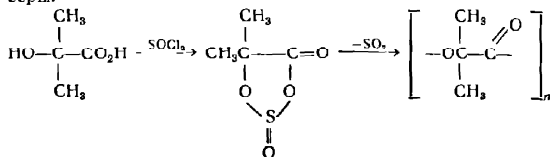


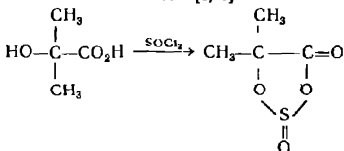
В 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, двумя трубками для ввода и отвода азота, загружают 500 мл сухого бензола, 3,8 г (0,02 моля) 4-бензил-*D, L*-оксазолид-2, 5-диона и 2,9 г (0,02 моля) *D, L*-4-изобутилоксазолид-2, 5-диона. Некоторое количество бензилпроизводного остается нерастворенным. К этой смеси добавляют 0,5 г воды, растворенной в 340 мл предварительно очищенного бензола. Через 5 дней раствор становится мутным и достаточно вязким. Вся поверхность стекла, находящаяся в контакте с реакционной смесью, покрывается пленкой полимера. Чтобы перевести нерастворимую часть полимера в раствор, добавляют некоторое количество сухого хлороформа. Образующийся в результате прозрачный вязкий раствор центрифугируют для удаления небольших количеств нерастворившихся веществ.

Полимер, вылитый на поверхность стекла, после испарения растворителя образует полипептидную пленку высокой прочности. Полимер можно также высадить из раствора спиртом или петролевым эфиром. Образующийся полимер начинает разлагаться при температуре около 220—230°.

IV. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

Интересно отметить, что, хотя циклические карбоангидриды α -оксикислот не дают полимеров с высоким молекулярным весом, можно получить полиэфир термической полимеризацией ангидросульфита. Так, α -оксизомасляная кислота с тионилхлоридом дает циклический ангидросульфит α -оксизомасляной кислоты, который при нагревании конденсируется с выделением двуокиси серы.



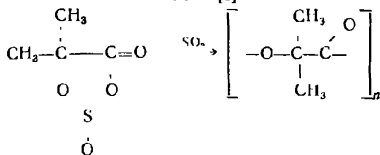
199. Синтез ангидросульфита α -оксимасляной кислоты [1, 7]

В 3-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, об-
 атным холодильником и капельной воронкой, помещают 1000 г
 пентилхлорида. Тионил хлорид охлаждают на бане из льда и соли
 до 0° , после чего добавляют 312 г α -оксимасляной кислоты.
 Реакционную систему подсоединяют к водоструйному насосу и в
 колбе поддерживают остаточное давление 100—200 мм, применяя
 перемешивание для удаления выделяющегося хлористого водорода.
 После 18-часового процесса, проходящего при 0° и давлении 100—
 200 мм, колбу нагревают до комнатной температуры при том же
 давлении. Избыток тионилхлорида быстро отгоняют, затем пере-
 гоняют ангидросульфит, кипящий при $41\text{--}48^\circ/8$ мм. Выход сырого
 продукта приблизительно 309 г (69%). Этот сырой продукт пере-
 гоняют на эффективной фракционирующей колонке. Температура
 кипения чистого продукта составляет $53\text{--}55^\circ/16$ мм,

$$n_D^{25} = 1,4290 \quad 1,4309.$$

200. Предварительная полимеризация ангидросульфита

Чтобы удалить случайные примеси инициаторов из ангидро-
 сульфита, продукт кипятят при 55° в течение 140—146 час при по-
 низженном давлении с обратным холодильником. В этих условиях
 около 10% ангидросульфита полимеризуется в низкомолекулярный
 продукт. Это эффективно удаляет любые случайные загрязнения,
 которые могут осложнить последующую полимеризацию. Вторичная
 перегонка очищенного таким образом продукта дает мономер с по-
 казателем преломления 1,4298.

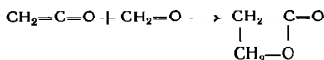
201. Полимеризация ангидросульфита α -оксимасляной кислоты [1]

Круглодонную колбу емкостью 300 мл сушат при 110—150° в течение 3 час. В колбу, охлажденную под азотом, наливают 150 мл бензола. Для того чтобы быть уверенным, что колба и ее содержимое абсолютно сухие, из реакционного сосуда отгоняют около 50 мл бензола. Колбу охлаждают на бане со льдом до полного отверждения бензола, затем добавляют 50 г ангидросульфита с $n_D^{20} = 1,4298$. Реакционную смесь кипятят в течение 52 мин в атмосфере азота, при этом образуется мутный бесцветный гель, который отфильтровывают; выделенный твердый полимер имеет молекулярный вес выше 100 000. Он плавится при 240° и имеет логарифмическую приведенную вязкость около 1,5 (раствор в смеси 58,8 ч. фенола и 41,2 ч. 2,4,6-трихлорфенола). Из полимера можно получать прозрачные бесцветные пленки, которые ориентируются при растяжении. Полимер можно также переработать в волокна пряжей из расплава.

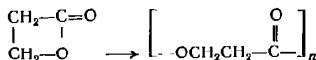
В качестве реакционной среды можно также использовать хлорбензол. В этом случае при температуре кипения растворителя полимер остается в растворе. Так, 49,2 г ангидросульфита перегоняют в 275 г замороженного сухого хлорбензола. Реакционную смесь поддерживают при температуре кипения. С течением времени раствор становится более вязким. Спустя 7,5 час полимер может быть отлит из раствора в виде пленки или высажен спиртом в виде белого твердого продукта с логарифмической приведенной вязкостью около 1,5. Во всех этих синтезах важно иметь совершенно сухие реактивы и оборудование, в противном случае при полимеризации не получаются достаточно высокомолекулярные продукты.

Вообще незамещенные полиэферы, полученные из лактонов, плавятся при низкой температуре и имеют тенденцию превращаться в мономер. Более полную информацию об этом можно получить из оригинальных работ Карозерса [36]. Однако некоторые лактоны заслуживают упоминания и здесь.

Пропиолактон получают в промышленности конденсацией кетена с формальдегидом:

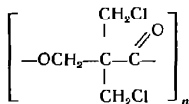


Он полимеризуется в присутствии различных катализаторов и настолько подпорожен экзотермической самопринципальной полимеризации в неопределенных условиях, что это часто является причиной неудач экспериментов.

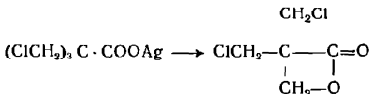


Полимер плавится при температуре ниже 100° , и его трудно получить с достаточно высоким молекулярным весом [63].

Поли(триметилсенкарбоксилат) плавится при низкой температуре, но гем-замещение у α -углерода заметно повышает температуру плавления (см. синтез № 201). Так, α, α -бис-(хлорметил)- β -пропиолактон, полученный из трихлорметилацетата серебра, полимеризуется в присутствии следов щелочи в волокнообразующий полимер, плавящийся при температуре свыше 300° [54].



202. Синтез α, α -бис-(хлорметил)-пропиолактона [54]



Трихлорпентаэритрит (47,9 г, 0,25 моля, см. синтез № 212) загружают в 1-литровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с широкой трубкой, и устанавливают в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. В колбу добавляют 100 мл концентрированной азотной кислоты, реакционную смесь осторожно нагревают (предпочтительнее НК-обогрев). Хлоргидрин растворяется и появляются признаки начала реакции. Колбу быстро погружают в баню с холодной водой, чтобы «успокоить» бурную реакцию. После того как реакция становится более спокойной и выделение окислов азота почти прекращается, колбу осторожно нагревают до полного прекращения выделения коричневых окислов.

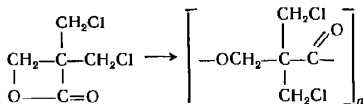
Бесцветный прозрачный раствор выливают в воду и получают с количественным выходом сырую три-(хлорметил)-уксусную кислоту, плавящуюся при $108-110^\circ$. Перекристаллизация из петролейного эфира дает продукт с т. пл. $112,8-113^\circ$ [38a].

Реакция идет очень бурно, ее следует проводить в небольшом масштабе. Экспериментатор должен все время работать за щитом и в перчатках.

Безводную тщательно измельченную серебряную соль три-(хлорметил)-уксусной кислоты осторожно нагревают в реакторе с масляной рубашкой в медленном токе азота при давлении 0,2—0,3 мм. Жидкость начинает медленно отгоняться, когда температура рубашки достигает 105° ; при температуре 110° отгонка жидкости идет быстрее.

Перегоняющаяся жидкость скоро начинает кристаллизоваться в приемнике. Температура рубашки поддерживается в интервале 110—115° до тех пор, пока количество перстонающей жидкости не начнет уменьшаться, после чего температура медленно поднимается до 150°. При температуре рубашки выше 125° отгонка идет очень медленно. Собранный твердый дистиллат состоит из чистого α, α' -бис(хлорметил)- β -пропиолактона, плавящегося при 35—36°. Температура плавления не изменяется после перекристаллизации из смеси *n*-гексана и бензола.

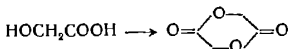
203. Полимеризация α, α' -бис-(хлорметил)- β -пропиолактона [54]



150 г α, α' -бис-(хлорметил)- β -пропиолактона нагревают до 40° без доступа влаги до полного плавления продукта и добавляют при перемешивании 0,1 г хорошо измельченного и высушенного едкого кали. Нагревание и перемешивание продолжают при 40° в течение 15 мин и затем смесь нагревают до 50°. Смесь скоро становится мутной вследствие выделения полимера и в течение 2 час полностью затвердевает. Нагревание продолжают еще 4 часа при 50° без перемешивания. Затем продукт нагревают при 100° в медленном токе азота при давлении 0,1 мм для удаления следов летучих продуктов. Продукт представляет собой жесткий белый полимер; он размягчается при температуре около 300° и дает вязкий расплав, из которого можно прядь волокна, обладающие способностью к холодной вытяжке.

Димерный лактон, гликолид, может быть заподимеризован в полиэфир α -оксиуксусной кислоты в присутствии фторида сурьмы. Полиэфир не имеет тенденции переходить обратно в гликолид при нормальных условиях.

204. Синтез гликолида [35]

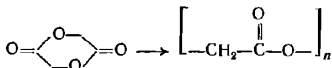


400 г гликолевой кислоты нагревают при атмосферном давлении в круглодонной колбе до температуры 175—185°. Эту температуру поддерживают в течение 2 час или до тех пор, пока не уменьшится выделение воды. Затем давление понижают в течение 30 мин до 150 мм и температуру 175—185° поддерживают еще 2 часа. Полученный таким образом остаток выливают в эмалированный сосуд,

де он затвердевает в белый хрупкий продукт; последний представляет собой низкомолекулярный полиэфир оксисуксусной кислоты, который деполимеризуют в гликолид.

Трехгорлый реакционный сосуд снабжают мешалкой и насадкой, удобной для загрузки порошкообразного низкомолекулярного полиэфира, а также отводом для отгонки образующегося гликолида. Установку промывают азотом, в приемник для гликолида охлаждают на ледяной бане. За охлаждаемым льдом приемником помещают серию ловушек, чтобы задержать гликолид, который выносится за приемник током азота. 100 г порошкообразного низкомолекулярного полиэфира (приготовленного, как описано выше) тщательно смешивают с 1 г трехокси сурьмы и помещают в сосуд для загрузки, присоединенный через насадку к трехгорлой колбе. Полимер поступает из этого сосуда в реакционную колбу, где поддерживается температура 270—285° и давление около 12—15 мм. При загрузке полимера со скоростью 20 г/час гликолид образуется с выходом 93%. Гликолид перекристаллизовывают приблизительно из 2 объемов этилацетата в присутствии древесного угля.

205. Полимеризация гликолида в полиэфир оксисуксусной кислоты [35]



Смесь из 50 г чистого сухого гликолида помещают в реакционный сосуд под азотом в присутствии 0,03% (по весу) трехфтористой сурьмы. Реакционный сосуд нагревают до 195° на масляной бане и содержимое перемешивают в течение 1 часа при указанной температуре. Вязкость расплава быстро увеличивается, и к концу первого часа перемешивание становится невозможным. Смесь нагревают еще час при той же температуре и в течение 30 мин при 230°. Образующийся в результате полимер имеет высокий молекулярный вес и может быть переработан в пленки и волокна.

V. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ОКИСИ

Практически все оксираны (эпоксиды) и оксетаны (триметиленоксиды)



Оксиран



Оксетан

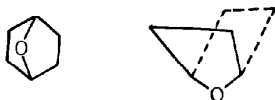


Тетрагидрофуран

должны полимеризоваться.

В зависимости от условий и типа катализатора могут быть получены самые разнообразные продукты — от низкомолекулярных сиропов до прочных высокомолекулярных твердых продуктов. Эффективными типами катализаторов здесь являются только ионные катализаторы — как катионного, так и анионного характера. Однако тетрагидрофуран легко полимеризуется только в присутствии катионных катализаторов. В течение многих лет в качестве катализатора полимеризации тетрагидрофурана рекомендовалась пятихлористая сурьма. Только недавно было установлено, что высокомолекулярный поли(тетраметиленовый эфир) можно получить, используя в качестве катализатора пятифтористый фосфор [39].

Все незамещенные полиэфиры, за исключением полиацетала, полученного из формальдегида, плавятся в интервале $35-65^{\circ}$. Как будет показано далее, замещение в цепи обычно приводит к повышению температуры плавления. Алкилировавшие производные тетрагидрофурана не склонны к полимеризации. С другой стороны, бициклические эпоксиды, которые можно рассматривать как дизамещенные тетрагидрофурана,



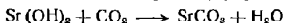
полимеризуются легко, возможно вследствие ослабления напряжения мостиковой структуры [60,61].

Температура плавления этих полимеров очень высока (выше 400°). Эпоксиды полимеризуются в присутствии катионных или анионных катализаторов и могут давать линейные полимеры — от низкомолекулярных до полимеров с молекулярным весом, приближающимся к 1 000 000. *бис*-Эпоксиды должны образовывать сетчатые, или сшитые полимеры [13]. Молекулы низкомолекулярного продукта обычно имеют на конце гидроксильные группы, и, следовательно, их можно рассматривать как большие бифункциональные молекулы, которые при дальнейшей реакции могут превратиться в высокомолекулярные полимеры (см., например, гл. 3 о полимерах,

полученных на основе больших бифункциональных молекул этого типа). На этой основе получают разнообразные промышленные продукты; они могут быть использованы также для получения высокомолекулярных блок-сополимеров.

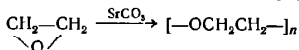
Недавно был получен полиэтиленоксид с молекулярным весом порядка нескольких миллионов [4, 32, 56]. Штаудингер и Ломан в 1933 г. установили, что окислы и карбонаты стронция и кальция и т. п. являются катализаторами получения полиэтиленоксидов. Однако скорость полимеризации была очень низкой, и некоторые их эксперименты продолжались около 2 лет. Было установлено, что специально приготовленный карбонат стронция может вызвать весьма быструю полимеризацию очищенной окиси этилена с образованием высокомолекулярного полимера. Необходимо, чтобы применяемый карбонат стронция совершенно не содержал посторонних ионов. Например, нитрат, хлорат, бисульфат и другие ионы в самых незначительных количествах полностью ингибируют реакцию полимеризации. В то же время оказалось, что для эффективной полимеризации окиси этилена желательное присутствие воды в количестве не менее 0,5%.

206. Приготовление активного катализатора (карбоната стронция) [32]



Чистую гидроокись стронция растворяют при 90° в дистиллированной воде, получая 22%-ный раствор. Двуокись углерода пропускают под поверхность раствора до прекращения осаждения карбоната. Раствор фильтруют и отфильтрованный осадок промывают дистиллированной водой. Продукт сушат до содержания воды не менее 0,5—1,0%.

207. Полимеризация окиси этилена [32]



В ампулу помещают 50 мл дважды перегнанной окиси этилена с содержанием альдегида менее 0,005%. В ампулу добавляют 0,2 г карбоната стронция, приготовленного как описано выше. Полимеризация начинается после индукционного периода, продолжающегося около 90 мин. В ходе реакции полимеризации содержимое

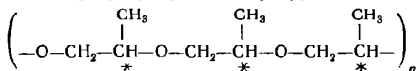
ампулы необходимо перемешивать на качалке или вращением. По индукционного периода полимеризация может протекать очень бурно. В некоторых случаях реакция идет настолько бурно, что ампула разрывается. Следовательно, необходимо принять все меры предосторожности, чтобы защитить экспериментатора от осколков стекла. Если полимеризация начинается нормально, то она заканчивается приблизительно в течение 2 час.

Менее активный катализатор можно получить, используя химически чистый карбонат стронция (фирмы Бскер) в качестве инициатора полимеризации. Его также высушивают до содержания воды не ниже 0,5%.

Концентрация такого катализатора должна составлять приблизительно 1,5 г на 50 мл окиси этилена. Индукционный период при этих условиях может продолжаться 20 час и более. Полимеризация с техническим карбонатом стронция протекает еще медленнее, но опасность выхода реакции из-под контроля меньше. Полимер растворим в хлороформе, дихлорэтано, ацетонитриле и анизоле. С этими растворителями можно приготовить вязкие растворы. При повышенных температурах полимер растворим также в бензоле и толуоле. Полимер при комнатной температуре смешивается с водой во всех соотношениях, и таким образом можно приготовить исключительно вязкие растворы. Так, 20%-ный водный раствор высокомолекулярного полимера образует эластичный нелипкий гель с интересными свойствами. Эти куски геля могут содержать до 80% воды, на ощупь и по внешнему виду они похожи на светлую резину. Свойства этих мате́риалов очень наглядно можно продемонстрировать упрямим мячом, состоящим из 80% воды и 20% высокомолекулярного полиэтиленоксида.

Прочные пленки получают или из раствора, преимущественно в органических растворителях, или выдавливанием расплавленного полимера при помощи пресса Кэрвера. Пленки, полученные таким образом, обнаруживают высокую степень кристалличности — иногда до 95%. Полимерные цепи могут быть ориентированы вытяжкой обычным образом.

В отличие от рассмотренной выше полимеризации окиси этилена полимеризация окиси пропилена может быть вызвана как основными, так и кислыми катализаторами. Полимер имеет регулярно расположенные асимметричные атомы углерода, следовательно, должен бы обладать способностью существовать или в аморфной или в стереорегулярной конфигурации



точно так же, как и в случае полипропилена и других поли-(α -олефинов), вписанных в гл. 4.

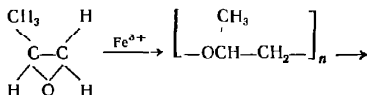
Прайс с сотрудниками [46, 47] показали, что *l*-пропиленоксид, полимеризующийся над твердым едким кали, дает твердый полимер, в то время как *d, l*-пропиленоксид при тех же условиях дает жидкий продукт. Оба полимера обладают одинаковыми (достаточно низкими) молекулярными весами.

Исследованиями с комплексным катализатором на основе железа [48—51] было показано, что при полимеризации *d, l*-пропиленоксида получается твердый высокомолекулярный кристаллический продукт.

208. Приготовление комплексного катализатора с хлорным железом [48—51]

Комплексный катализатор готовят в ампуле растворением 1 г безводного хлорного железа в 5 мл серного эфира и постепенным добавлением при перемешивании и охлаждении до температуры ниже 60° 1 г жидкой окиси пропилена. После завершения конденсации хлорного железа с окисью пропилена продукт нагревают в вакууме для удаления летучих; остаток — полутвердое вещество, окрашенное в коричневый цвет.

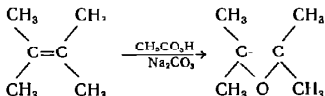
209. Полимеризация окиси пропилена [48—51]



К катализатору, приготовленному по приведенной выше методике, добавляют 100 г окиси пропилена. Ампулу охлаждают в атмосфере азота и запаивают. Смесь нагревают при 80° в течение 88 час до полного завершения полимеризации. В результате образуется 94 г каучукоподобного коричневого твердого полимера. Последний растворяют в горячем ацетоне, куда добавляют достаточно концентрированную соляную кислоту для превращения комплексного соединения железа в растворимое хлорное железо. Раствор охлаждают до -20°, после чего твердый полимер выделяют из раствора и отделяют фильтрованием. После двукратного переосаждения из ацетона получается 25 г чистого белого полимера. Твердый белый полимер имеет т. пл. ~70° и молекулярный вес 100 000—150 000. Полимер растворяется в горячем ацетоне, горячем метаноле, диоксане, бензоле, толуоле, тетрагидрофуране и т. д. Выдавливанием можно получить пленки, которые способны к ориентации при вытяжке на холоду.

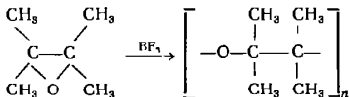
Эпоксиды с несколькими симметричными заместителями обнаруживают эффект увеличения жесткости цепи, отмеченный в случае поли- α -олефинов с боковыми группами. Такие соединения имеют высокие температуры плавления, они кристаллически, не растворяются во всех испытанных растворителях.

210. Синтез окиси 1, 1, 2, 2-тетраметилэтилена [3]



В 2-литровую трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, охлаждаемую баней со льдом, загружают 300 г безводного карбоната натрия, 300 мл хлористого метилена и 168 г свежеперегнанного тетраметилэтилена. Смесь перемешивают при постоянной температуре 5–10°. К этой смеси добавляют 372 г 40%-ной надуксусной кислоты с такой скоростью, чтобы можно было поддерживать температуру ниже 10°. Эта процедура занимает около 6 час. Смесь энергично перемешивают в процессе добавления и еще 1 час после загрузки всей надуксусной кислоты. В реакционную смесь вливают около 500 мл воды и органический слой экстрагируют хлористым метиленом, двумя порциями по 200 мл. Хлористый метилен может извлекать также перекись, поэтому его промывают раствором FeSO_4 до исчезновения положительной реакции на перекись. Полученная окись тетраметилэтилена кипит при температуре 90–91° при атмосферном давлении $n_D^{25} = -1,3938$. Выход около 70%.

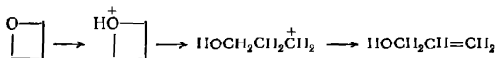
211. Полимеризация окиси 1, 1, 2, 2-тетраметилэтилена [9]



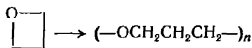
В круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную осушающей трубкой и трубкой для ввода газа, охлажденную сухим льдом, помещают 5 мл окиси тетраметилэтилена и 100 мл сухого хлористого метила. К этому раствору добавляют 1 мл бидистиллата эфирата трехфтористого бора. Смесь оставляют стоять при температуре сухого льда на 24 часа. Выход полимера практически количественный. Твердый полимер отфильтровывают, промывают метиленхлоридом, затем спиртом и высушивают. Полимер — жесткое белое твердое

вещество, не плавится до 300°. Оно совершенно не изменяется в большинстве кипящих растворителей, таких, как ксилол, тетрагидрофуран, диметилформамид или диоксан.

Хотя полимеризация эпоксидов ведет начало от ранних работ Штаудингера, оксетаны (четырёхчленные циклические окиси) были детально изучены только недавно. Материнское соединение — проп (окись триметилена) перегруппировывается в кислой среде по схеме



Однако Роуз [55] сообщил об успешной полимеризации оксетана с образованием линейного полиэфира:



Синтез такого полимера с большим молекулярным весом затруднителен и здесь не описывается.

Хотя полиэфиры из окиси триметилена и ее симметричных гем-дизамещенных производных кристалличны, полимер из 3-метил-триметиленоксида некристалличен [55]. Замещение двух групп в положении 3 приводит к увеличению жесткости цепи, как было описано ранее

Таблица 14

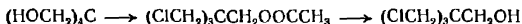
Влияние R на температуру плавления полимера из



R	Т. пл., °C	Литература
—CH ₃	47	55
—CH ₂ F	135	17
—CH ₂ Cl	180	19
—CH ₂ Br	220	10
—CH ₂ J	290	10

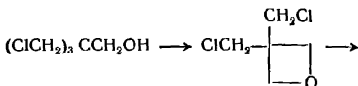
в случае полимеризации окиси тетраметилэтилена. Однако, как показано в табл. 14, этот эффект выражается менее отчетливо.

212. Синтез 2,2-дихлорметил-3-хлорпропанола-1



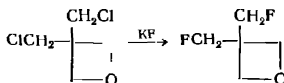
Хлористый водород пропускают в смесь 600 г уксусной кислоты и 100 г воды при 0° до тех пор, пока не будет адсорбировано 176 г (4,9 моля) HCl. Полученную смесь загружают в 1-литровый автоклав вместе с 200 г (1,5 моля) пентаэритрита. Автоклав закрывают и нагревают до 160° в течение 8 час. Учитывая агрессивный характер этой смеси, рекомендуется обложить фланцы автоклава из нержавеющей стали тонкими листами тefлона, а затем тонкой платиновой фольгой для предотвращения разрушения в результате коррозии. Спустя 8 час автоклав охлаждают до комнатной температуры и реакционную смесь выливают в воду. Ацетат 2,2-дихлорметил-3-хлорпропанола-1 выделяют экстрагированием метиленхлоридом. Растворитель удаляют и оставшееся масло кипятят в течение ночи с 500 мл метанола и 50 мл концентрированной соляной кислоты. На следующий день смесь этилацетата и метанола медленно отгоняют. Оставшийся 2,2-дихлорметил-3-хлорпропанол-1 кристаллизуется, его отфильтровывают, промывают водой и сушат. Вес сырого продукта около 275 г, т. пл. 60—63°. Перекристаллизация не большой части продукта из этилацетата повышает т. пл. до 65,5°. Однако для получения 3,3-бис-(хлорметил)-оксетана можно использовать более низкоплавкий продукт.

213. Синтез 3,3-бис-(хлорметил)-оксетана



Смесь из 275 г 2,2-дихлорметил-3-хлорпропанола-1, 500 мл метанола, 60 мл воды и 80 г едкого кали кипятят в течение 18 час. Добавляют равный объем воды и тяжелый слой экстрагируют этиловым эфиром двумя порциями по 100 мл. Эфирный экстракт сушат над хлористым кальцием, эфир отгоняют. После перегонки остатка на эффективной колонке получается около 125 г чистого циклического эфира с т. кип. 101°/27 мм или 62°/4 мм. Непосредственно перед полимеризацией этот продукт необходимо расфракционировать при помощи эффективной колонки или на колонке Вигре, отбрасывая первую и последнюю 10%-ные фракции. Очень важно, чтобы для полимеризации, описанной в синтезе № 217, был взят мономер исключительно высокой степени чистоты.

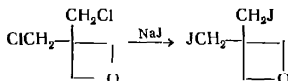
214. Синтез 3,3-бис-(фторметил)-оксетана [17]



В трехгорлую 1-литровую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 156 г безводного порошкообразного фтористого калия и 156 г 3,3-бис-(хлорметил)-оксетана. К смеси добавляют 340 мл безводного гликоля и нагревают на бане с металлическим сплавом до 160° при энергичном и эффективном перемешивании. Смесь кипятят с медленной отгонкой продукта реакции. Дистиллат разделяется на два слоя: нижний слой содержит 3,3-бис-(фторметил)-оксетан. Сырой продукт получается с выходом около 70%. Его смешивают с двойным объемом воды и смесь снова перегоняют. Продукт увлекается водяными парами, его отделяют и сушат над сульфатом магния.

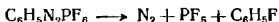
Вторичная перегонка высушенного продукта дает чистый 3,3-бис-(фторметил)-оксетан с выходом около 40%; т. кип. 56°/29 мм.

215. Синтез 3,3-бис-(иодметил)-оксетана [10]



Смесь 15,5 г 3,3-бис-(хлорметил)-оксетана, 150 мл метилэтилкетона и 35 г сухого иодистого натрия кипятят в течение 24 час. Раствор охлаждают, фильтруют и частично испаряют растворитель. Остаток затвердевает при стоянии, его перекристаллизовывают из циклогексана. Получаются крупные бесцветные очень плотные кристаллы с т. пл. около 50°, выход около 30 г (89%).

216. Приготовление пятифтористого фосфора [61]

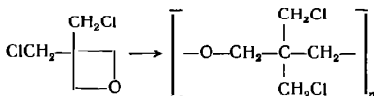


Предупреждение! Пятифтористый фосфор очень токсичен.

Наиболее удобным методом получения пятифтористого фосфора в лабораторном масштабе является термическое разложение арилдiazонийгексафторфосфата. Соль в количестве 3—12 г нагревают при 150—160° в перегонной колбе, и пятифтористый фосфор

переносится в сосуд для полимеризации током сухого азота. При этих условиях для разложения арнидлазониогексафторфосфата требуется около 2 час.

217. Полимеризация 3,3-бис-(хлорметил)-оксетана [11]



100 мл безводного хлористого метила конденсируют при охлаждении в трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой и трубкой для ввода газа; колба погружена в охлаждающую баню с сухим льдом. Затем сразу добавляют 25 г свежеперегнанного 3,3-бис-(хлорметил)-оксетана. Баню с сухим льдом удаляют и смесь доводят до кипения (-25°). В кипящую реакционную смесь вводят незначительное количество (следы) пятифтористого фосфора. После короткого индукционного периода полимеризация протекает очень быстро. Обычно процесс протекает спокойно, и твердый полимер выпадает в течение первых нескольких минут. Однако иногда реакция идет бурно и содержимое реакционной колбы может быть выброшено через холодильник.

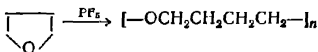
Хлористый метил удаляют испарением и твердый полимер промывают несколько раз метанолом. Поли-[3,3-бис-(хлорметил)-триметиленовый эфир] получается в виде твердой белой губчатой массы; логарифмическая приведенная вязкость полимера около 1 (раствор в гексаметилфосфинамиде). Выдавливанием при $175-200^\circ$ из него можно получить прозрачные прочные пленки. Эти пленки высококристаллически и при растяжении над нагретой поверхностью при температуре около 100° они ориентируются. Полимер имеет резко выраженную температуру плавления кристаллитов (около 177° по данным наблюдения в поляризационном микроскопе). Полимер растворяется ограниченно в обычных органических растворителях, таких, как горячий циклогексанон или диметилформамид. Легко растворим в гексаметилфосфинамиде, в котором можно приготовить прядильные растворы. 3,3-бис-(форметил), 3,3-бис-(бромметил) и 3,3-бис-(иодметил)-оксетаны могут быть заподимеризованы аналогичным образом.

По сравнению с оксетанами и эпоксидами полимеризация тетрагидрофурана протекает значительно медленнее. Обычно продукты представляют собой вязкие масла, однако Мутерти [39] нашел, что может быть получен высокомолекулярный полиэфир при использовании в качестве катализатора полимеризации пятифтористого фосфора вместо трехфтористого бора и пятифтористой сурьмы.

218. Приготовление чистого тетрагидрофурана [39]

Тетрагидрофуран очищают кипячением над твердым едким натром, перегонкой в токе азота, повторным кипячением над алюмогидридом лития и окончательной перегонкой непосредственно перед применением.

219. Полимеризация тетрагидрофурана [39]



К 350 г очищенного тетрагидрофурана в колбе подходящего размера, заполненной азотом, добавляют 1 г твердого комплекса пятифтористого фосфора с тетрагидрофураном. Этот продукт готовится насыщением тетрагидрофурана пятифтористым фосфором (см. синтез № 216) при 0° и сублимированием образующегося в результате твердого продукта при 70° и 0,02 мм давления. Для полимеризации смесь тетрагидрофурана и катализатора выдерживают при 30° в течение ~6 час. Образующийся в результате твердый бесцветный полимер нагревают с водой для удаления оставшегося пятифтористого фосфора и затем растворяют в большом количестве тетрагидрофурана. Полимер выделяют, выливая раствор в тетрагидрофуране в воду при энергичном перемешивании (предпочтительно в высокоскоростном смесителе). Выход порошкообразного полимера по этому методу составляет около 59% после воздушной сушки. Логарифмическая приведенная вязкость (0,5%-ный раствор в бензоле) около 3,6, что соответствует молекулярному весу примерно 330 000. Из расплава полимера при температуре 100—230° можно получать прозрачные прочные пленки, которые медленно кристаллизуются при хранении.

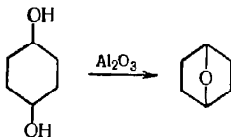
При растяжении кристаллической пленки происходит ориентация. Образцы ориентированной пленки очень прочны. Выше температуры плавления кристаллитов (около 55°) пленки становятся похожими на каучук, однако сохраняют свою прочность.

Более низкомолекулярный полимер можно получить, применяя в качестве катализатора пятихлористую сурьму. Так, 75 г очищенного тетрагидрофурана, как в предыдущем опыте, охлаждают твердой углекислотой в атмосфере азота. К охлажденному тетрагидрофурану добавляют 3 г свежеперегнанной пятихлористой сурьмы. Смесь выдерживают при 25°. Спустя 40 мин смесь становится твердой; после 24 час полимер извлекают и очищают, как описано выше. Полимер, полученный таким образом, имеет вязкость около 0,6; он тверд, но становится липким при 40°.

Поли(тетраметиленоксид) с большим молекулярным весом кристаллический; плавится при 55°. На продукте полимеризации 1, 4-эпоксидциклогексана еще раз можно наблюдать огромное влияние, которое оказывает увеличение

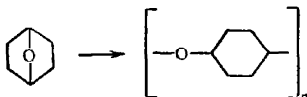
жесткости цепи на свойства полимера. Этот полимер высококристаллический и плавится при температуре выше 400° [60, 61].

220. Синтез 1,4-эпоксидциклогексана [20]



Смесь *цис*- и *транс*-циклогександиолов (продажную или полученную гидрированием гидрохинона) необходимо перегнать для получения сухого продукта. Смесь диолов перегоняют при $146^{\circ}/18-20$ мм. К 432 г перегнанного диола добавляют равное по весу количество активированной окиси алюминия. Тщательно перемешанную смесь помещают в обычный перегонный аппарат и нагревают в течение 6 час до такой температуры, чтобы непрерывно шла медленная отгонка летучих. Образующийся в результате реакции продукт (около 200 г) высушивают над безводным поташом и перегоняют предпочтительно на прецизионной дистилляционной колонке. Чистый 1,4-эпоксидциклогексан кипит при $119-119.5^{\circ}$. Выход продукта около 41%.

221. Полимеризация 1,4-эпоксидциклогексана [61]



Известны две эффективные каталитические системы для полимеризации 1,4-эпоксидциклогексана до высокомолекулярного высокоплавкого кристаллического полиэфира.

В первом случае смесь 1 ч. эпоксидциклогексана и 2 ч. нитробензола охлаждают до -30° . К этой смеси добавляют пятифтористый фосфор (см. синтез № 216) в количестве 1—5 мол. %. Смесь выдерживают при -30° приблизительно 100 час; в результате образуется твердая масса, которую извлекают и размельчают с ацетоном, фильтруют, промывают повторно водой и ацетоном и высушивают. Выход около 50%, вязкость около 1 (раствор в смеси, состоящей из 66 ч. тетрахлорэтана и 100 ч. фенола).

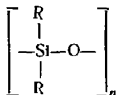
Другой метод полимеризации 1,4-эпоксидциклогексана предусматривает использование сложного катализатора (хлорное железо — тионилхлорид), который, как было показано, эффективен также для полимеризации тетрагидрофурана. Так, к 50 г эпоксидциклогексана, охлажденному до 0°, добавляют 0,015 г безводного хлорного железа в виде 10%-ного раствора в эфире и 0,062 г тионилхлорида также в виде 10% ного раствора в безводном эфире. Смесь перемешивают и выдерживают в закрытой колбе при 0° в течение 18 час. После этого полимер смешивают со спиртом и твердый продукт отфильтровывают от непрореагировавшего мономера. Полимер промывают повторно спиртом и водой и высушивают. Выход полимера с вязкостью около 0,6 составляет приблизительно 37%.

Рентгенограмма полимера, полученного в эфире, согласно описанному выше двум методам, показывает, что кристалличность полимера не исчезает до 430°. Полимер очень плохо растворим в спирте, эфире, ацетоне, бензоле, диметилформамиде, о-крезоле, анизоле и других растворителях. Он растворяется в смеси 66 ч. тетрачлорэтана и 100 ч. фенола. Из смеси растворителей можно отлить пленку, но пленки даже из полимера с высокой вязкостью обычно хрупки и непрочны.

До сих пор мы рассматривали только органические мономеры. Имеется ряд элементарорганических и неорганических циклических соединений, способных к полимеризации.

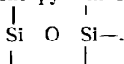
VI. СИЛИКОНЫ

Силиконы имеют важное промышленное значение. Они построены из чередующихся атомов кремния и кислорода, где кремний связан с двумя органическими радикалами или атомами водорода. Структура их может быть линейной, циклической или трехмерной. Полимеры такого типа называются полисилоксанами или просто силиконовыми полимерами [52]; их структуру можно изобразить как



Обычным методом получения силиконовых полимеров является гидролиз или в чистом виде или в виде соответствующей комбинации соединений типа R_3SiCl , $(\text{R}_2\text{SiCl}_2)$, RSiCl_3 и SiCl_4 , в зависимости от рода продукта,

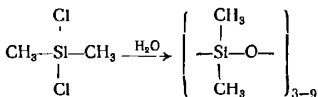
который требуется получить. Полагают, что промежуточными продуктами являются соответствующие силаны, например $[\text{R}_2\text{Si}(\text{HO})_2]$, которые очень быстро конденсируются с выделением воды и образованием связи



Кроме полимера линейного строения, часто встречаются циклические олигомеры, где n колеблется в пределах от 3 до 9. Циклические продукты могут давать высокомолекулярные линейные полимеры в присутствии щелочных катализаторов*.

Хотя многие силиконовые «полимеры» достаточно низкомолекулярны, их тесная связь с высокомолекулярными силиконами оправдывает включение их синтеза в данное руководство. Линейные силиконы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, где n достаточно мало, являются основой хорошо известных силиконовых масел. Циклические силиконы, образующиеся при реакциях гидролиза силандигалогенидов $[(\text{ClH}_3)_2\text{SiO}]_n$, особенно с $n=3-4$, способны давать высокомолекулярные линейные силиконовые эластомеры. Для превращения линейных и циклических силиконов в сшитые эластомеры и пластмассы могут быть использованы различные методы.

222. Синтез циклических полисилоксанов [44]



А. Из капельной воронки, защищенной осушительной трубкой, медленно добавляют 200 мл диметилдихлорсилана к 600 мл энергично перемешиваемой воды при температуре 15–20°. После добавления указанного количества маслянистый органический слой экстрагируют 150 мл эфира, отделяют от водного слоя и сушат сульфатом магния. Эфирный раствор фильтруют и эфир удаляют испарением.

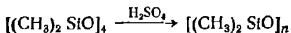
* Полимеризация циклических олигомерных силоксанов чаще осуществляется в присутствии кислых катализаторов (серная кислота, апротонные кислоты). — *Прим. ред.*

Маслянистый остаток содержит циклический продукт указанного выше типа и некоторое количество высокомолекулярного циклического и линейного полимеров. Смесь, выделенную из эфирного слоя, подвергают точному фракционированию для выделения индивидуальных компонентов. Приблизительный процентный состав компонентов и их температуры кипения следующие: $n=3$, 0,5%, 134°/760 мм (т. пл. 64°); $n=4$, 4,2%, 175°/760 мм, 74°/20 мм (т. пл. 17,5°); $n=5$, 6,7%, 101°/20 мм (т. пл. —38°); $n=6$, 1,6%, 128°/20 мм (т. пл. —3°). Тример и тетрамер отгоняются при атмосферном давлении. Около половины всего продукта составляют компоненты от тримера до гексамера.

Б. Более высокомолекулярный остаток в перегонном аппарате представляет собой вязкое масло, которое разлагается до тримера и тетрамера при нагревании в медленном токе азота на металлической бане в колбе с насадкой Кляйзена и холодильником. При нагревании до 350° практически появляются только следы дистиллата. В интервале от 350 до 400° жидкость в колбе начинает кипеть; температура дистиллата изменяется в пределах 135—210°. Продолжая нагревание до 400°, можно перевести в дистиллат почти все содержимое колбы. Дистиллат общим количеством 40 мл образует смесь кристаллов и жидкости и состоит из 44% циклического тримера и 24% циклического тетрамера; остаток содержит пентамер и n -меры ($n > 5$). Полученную смесь можно разделить на компоненты, как описано в разделе А.

Эти реакции показывают тенденцию звеньев ($R_2-Si-O-$) образовывать циклические структуры
 |
 при данных условиях. Обратное образование низкомолекулярного линейного полимера из низкомолекулярных циклических силоксанов может быть достигнуто равновесной реакцией в присутствии серной кислоты, как это показано в следующем примере.

223. Синтез линейных полисилоксанов [44]



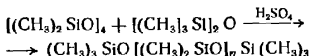
20 мл октаметилциклотетрасилоксана помещают в закрытую колбу или склянку с 3,7 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл этилового эфира и перемешивают содержимое встряхиванием при комнатной температуре в течение 1 дня. Смесь становится очень вязкой. Затем добавляют 20 мл эфира и 10 мл воды и смесь встряхивают еще 1 час. Нижний водный слой отделяют, а эфирный раствор трижды промывают водой порциями по 10 мл и затем сушат над безводным поташом. Эфир отгоняют, пользуясь насадкой Кляйзена, и температуру перегонной колбы поднимают до 310° при помощи металлической бани; при этом отгоняется лишь небольшое

количество дистиллата. Остаток в дистилляционной колбе представляет собой прозрачное вязкое масло, растворимое в различных углеводородах и эфирах. Если в качестве исходного материала используется очищенный тетрамер, молекулярный вес, определенный криоскопически в циклогексане, имеет значение около 2740, что соответствует 37 звеньям $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ —.

Реакцией с циклическим тетрамером в присутствии определенных количеств гексаметилендисилоксана можно приготовить линейные полимеры следующей структуры: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, где n определяется количеством используемого гексаметилдисилоксана, обрывающего цепь. Именно эти линейные полиоксаны и составляют основу метилсиликоновых масел. Можно иметь разнообразные продукты с вязкостью, изменяющейся в широких пределах, в зависимости от значения n в вышеприведенной формуле. В противоположность нефтяным маслам они отличаются незначительным изменением вязкости в широком интервале температур.

Другие упомянутые типы линейных полисилоксанов имеют на концах цепи гидроксильные группы, которые способны конденсироваться дальше с изменением молекулярного веса и вязкости. Преимущество полисилоксанов, содержащих на концах цепи группы $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ —, по сравнению с силоксанами с концевыми гидроксильными группами заключается в стабильности к нагреванию.

224. Синтез линейных полисилоксанов с триметилсилокси-группами на концах цепи [44]



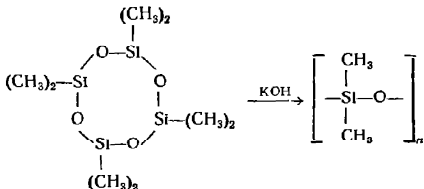
20 мл циклического тетрамера, приготовленного, как указано в синтезе № 222, смешивают с 0,4 мл гексаметилдисилоксана и 0,8 мл концентрированной серной кислоты и перемешивают встряхиванием в течение 24 час. Затем добавляют 5 мл воды и встряхивают еще 1 час. Центрифугированием смесь разделяется на два слоя. Вязкий верхний слой силиконового масла имеет вязкость около 130 сантипуаз при 40°.

Линейные силиконовые полимеры, которые могут иметь молекулярные веса до 1 000 000 и более, легко

получаются при полимеризации циклических тетрамеров и тримеров в присутствии основных катализаторов.

Каучукообразные продукты растворимы в ароматических углеводородах и могут смешиваться, формироваться и вулканизоваться подобно натуральному каучуку.

225. Синтез поли(диметилсилоксана) [58]



Раствор катализатора готовят растворением 1,0 г едкого кали (высушенного в вакууме при 70° в течение ночи) в 400 мл сухого изопропанола в колбе, защищенной осушительной трубкой и снабженной отводом для отгонки растворителя. Изопропанол отгоняют до тех пор, пока объем раствора не уменьшится до 250 мл; 0,1 мл этого раствора переносят пипеткой в трехгорлую колбу емкостью 100 мл, продуваемую азотом и снабженную эффективной механической мешалкой и трубкой для ввода азота. Изопропанол удаляется током азота при умеренном нагревании. Затем добавляют 26,9 г октаметилциклотетрасилоксана и колбу закрывают осушительной трубкой и нагревают на масляной бане до 165° без азота с перемешиванием в течение 1—5 час; при этом реакционная масса превращается в высоковязкую смолу. Полимер переносят в чашку для испарения и нагревают в течение 3 час при 150°. Полимер растворим в бензоле и толуоле и имеет логарифмическую приведенную вязкость около 0,7 (0,5%-ный раствор в толуоле при 25°). Остатки катализатора удаляют, промывая раствор полимера очень разбавленной соляной кислотой, а затем водой.

Оценку среднечислового значения молекулярного веса можно считать по формуле (6), зная характеристическую вязкость полимера в толуоле:

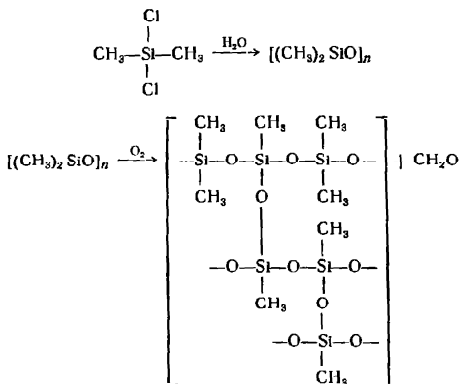
$$[\eta] = 2 \cdot 10^{-4} \overline{M}_n^{0,66}.$$

Силиконовые каучуки отличаются упругостью в широком интервале температур (от -90 до +300°) и устойчивостью в атмосферных условиях. Полученный таким образом полимер должен хорошо совмещаться с наполнителями и вулканизирующими агентами и легко образовывать сшитый продукт. Если имеется смеситель для каучука,

из полученного полисилоксана можно изготовить резину (см. ниже), не деформирующуюся при сжатии при повышенных температурах [45]. Для этого смешивают следующие ингредиенты: 20 г поли(диметилсилоксана), 12 г диатомитовой земли, 17,5 г двуокиси титана, 0,3 г перекиси бензонла и 2,0 г 2,5-ди-*трет*-бутилхинона. Смесь формуют и подвергают вулканизации нагреванием при 250° в течение 24 час.

Сшитые силиконовые каучуки образуются в результате замещения углеводородных групп R в звеньях $(R_2Si \text{---} \text{O} \text{---})$ (в циклических или линейных продуктах) кислородными мостиками. Это достигается совместным гидролизом три- или тетрагалогенидсиланов с дигалогенидсиланами или окислением линейных силиконов. В метилсиликоновых каучуках, например, отношение C : Si меньше 2; чем меньше это отношение, тем выше степень сшивания.

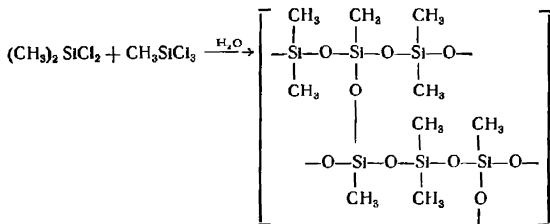
226. Окисление полиметилсилоксана воздухом [33]



20 мл диметилдихлорсилана гидролизуют, как описано в синтезе № 222. Образующееся в результате масло нагревают при 225° в течение 10 час в небольшой перегонной колбе, при этом через

жидкость пропускают слабый ток воздуха. В результате образуется неплавкое и нерастворимое стеклообразное вещество, обладающее некоторой упругостью.

227. Синтез сшитых метилсиликоновых смол согидролизом [53]

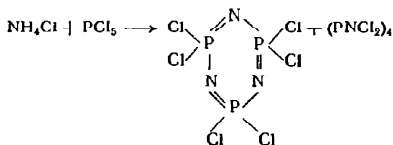


Смесь 4,5 г диметилдихлорсилана и 1,95 г метилтрихлорсилана в 50 мл эфира гидролизуют, выливая ее на 100 г наколотого льда. Эфирный раствор испаряется, и масло нагревают при 75° на воздухе до превращения его в твердый стеклообразный продукт.

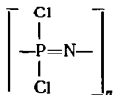
Отношение С. Si в смоле равно 1,3, как подсчитано из состава смеси хлорсиланов. Полимер неплавок и нерастворим. Стабилен на воздухе при 200° и не изменяется в течение длительного периода. Нагревание до 300—400° вызывает быстрое окисление до двуокиси кремния.

VII. ПОЛУЧЕНИЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОНИТРИЛХЛОРИДА

Фосфонитрилхлорид получают при взаимодействии пятихлористого фосфора с хлористым аммонием. Он не существует в мономерной форме, а выделяется в виде циклических соединений, обычно тримера или тетрамера:

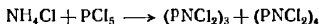


Очищенные циклические продукты можно легко заполимеризовать в линейный полимер, имеющий следующую структуру:



Полимер по своим свойствам очень похож на обычный каучук [8, 41, 42]. Его можно назвать неорганическим каучуком. Полимер набухает в бензоле, но не растворяется. Растянутые плетки дают диаграмму типичного волокна [37]. Этот полимер интересен в том отношении, что он является единственным известным примером стабильного неорганического полимерного соединения с пластическими свойствами, которые встречаются обычно у органических полимеров.

228. Синтез фосфонитрилхлорида [8]



К раствору 450 г пятихлористого фосфора в 1200 мл сухого *симм* тетрачлорэтана добавляют 140 г сухого хлористого аммония. Смесь кипятят около 12 час или до тех пор, пока не ослабнет выделение хлористого водорода. Трубку с хлористым кальцием присоединяют к открытому концу холодильника и реакционную смесь охлаждают. Непрореагировавший хлористый аммоний отфильтровывают и растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса при температуре не выше 50–60°. Оставшуюся массу переносят в открытую чашку и оставляют охлаждаться. Маслянистые продукты и следы оставшегося растворителя удаляют отсасыванием на воронке и продукт промывают небольшим количеством 50%-ного водного спирта. Оставшийся порошок, который почти полностью состоит из тримера фосфонитрилхлорида, перекристаллизовывают из бензола. Перед полимеризацией продукт необходимо перекристаллизовать еще дважды; продукт плавится при 114°.

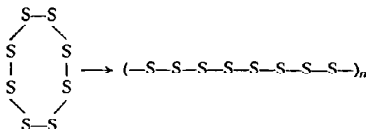
229. Полимеризация фосфонитрилхлорида [8]

Навеску фосфонитрилхлорида 5–10 г помещают в ампулу, которую запаивают в атмосфере азота и нагревают при 300° в течение 4–6 час. Ампулу охлаждают, вскрывают и извлекают полимер в виде молочно-белой каучукоподобной массы.

VIII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СЕРЫ (S_8)

Другим неорганическим циклическим мономером, образующим при раскрытии цикла линейный полимер (его обычно не рассматривают в качестве полимера), является обычная сера (S_8). Она может быть превращена в высокомолекулярный полимер с молекулярным весом 1 500 000 и выше. Из расплавленной серы можно получить волокна с неожиданно хорошими свойствами на разрыв, если расплав быстро охлаждать в воде. Кристаллизуясь, оно дает типичную диаграмму волокна. К сожалению, этот исключительно недорогой полимер не остается в полимерном состоянии при комнатной температуре, а быстро превращается в циклический олигомер (S_8) и теряет все присущие ему полимерные характеристики [3, 37, 57].

230. Полимеризация серы

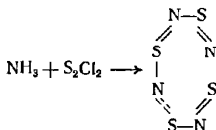


Обычную ромбическую серу постепенно нагревают в пробирке до 180° . Плавление ромбической серы происходит при температуре 113° , а при 180° жидкий до этого расплав окрашивается в коричневый цвет и становится очень вязким. Вязкость достигает максимального значения при 187° . Волокна, вытянутые при этой температуре, после закалки имеют очень высокую прочность на разрыв. В качестве варианта этой методики нагревают пресс Карвера до $180-187^\circ$ и кусок полимерной серы, приготовленный, как описано выше, быстро прессуют в пленку между двумя листами алюминия. Пленку удаляют из пресса и быстро закалывают в смеси льда с водой. Получают резиноподобную, прочную, темно-коричневую пленку.

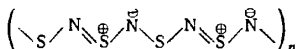
IX. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НИТРИДА СЕРЫ

В области химии нитридов серы известны работы Гойринга [21]. Тетрасульфотетранитрид является циклическим соединением, образующимся при реакции

двухлористой серы с аммиаком:



Тетранитрид можно подвергать пиролизу до дисульфодинитрида $\text{S}=\text{N}-\overset{\oplus}{\text{S}}=\overset{\ominus}{\text{N}}$, который полимеризуется, образуя полимер



Полимер имеет уникальную структуру. Он еще не охарактеризован полностью, поэтому указания по его получению в данное руководство не включены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alderson T., пат. США 2811511, October 29, 1957.
2. Astbury W. T., Nature, 162, 596 (1948).
3. Bacon R. F., Fainelli R., J. Am. Chem. Soc., 65, 639 (1943)
4. Bailey F. E., Jr., Powell G. M., Smith K. L., Ind Eng. Chem., 50, 8 (1958).
5. Barnes C. E., Ney W. O., Nummy W. R., пат. США 2809958, October 15, 1957.
6. Barry A. J., J. Appl. Phys., 17, 1020 (1946).
7. Blaise E. E., Montagne M., Compl. rend., 174, 1173, 1553 (1922).
8. Brown C. J., J. Polym. Sci., 5, 465 (1950).
9. Cairns T. L., Joyce R. M., пат. США 2455012, December 14, 1948.
10. Campbell T. W., J. Org. Chem., 22, 1029 (1957).
11. Campbell T. W., пат. США 2831825, April 22, 1958.
12. Campbell T. W., Sorenson W. R., неопубликованные данные.
13. Canadian Industries, Ltd., Брит. пат. 642799, 642983, September 13, 1950.

14. Coffman D. D., Cox W. L., Martin F. L., Mochel W. E., Van Natta F. J., J. Polym. Sci., 3, 85 (1948).
15. Coleman D., J. Chem. Soc., 1950, 3222.
16. Coleman D., Farthing A. C., J. Chem. Soc., 1950, 3218.
17. Etienne Y., Ind. des Plastique Moderne, 9, 37 (1957).
18. Farthing A. C., J. Chem. Soc., 1950, 3213.
19. Farthing A. C., J. Chem. Soc., 1955, 3648.
20. Fehnel E. A., Goodyear S., Berkowitz J., J. Am. Chem. Soc., 73, 4978 (1951).
21. Goehring M., Quart. Rev., 10, 437.
22. Grubb W. T., Osthoff R. C., J. Am. Chem. Soc., 77, 1405 (1955).
23. Hall H. K., Jr., J. Am. Chem. Soc., 80, 6404 (1958).
24. Hall H. K., Jr., J. Am. Chem. Soc., 80, 6412 (1958).
25. Hall H. K., Jr., Brandt M. K., Mason R. M., J. Am. Chem. Soc., 80, 6420 (1958).
26. Hall H. K., Jr., Schneider A. K., J. Am. Chem. Soc., 80, 6409 (1958).
27. Hall H. K., Jr., Zbinden R., J. Am. Chem. Soc., 80, 6428 (1958).
28. Hamann A., Faserforsch u. Textiltech., 9, 351 (1959).
29. Hanford W. E., Joyce R. M., J. Polym. Sci., 3, 167 (1948).
30. Hermanns P. H., Heikens D., van Velden P. F., J. Polym. Sci., 30, 81 (1958).
31. Hickinbottom W. J., Hogg D. R., J. Chem. Soc., 1954, 4200.
32. Hill F. N., Bailey F. E., Fitzpatrick J. T., Ind. Eng. Chem., 50, 5 (1958).
33. Hyde J. F., DeLong R. C., J. Am. Chem. Soc., 63, 1194 (1941).
34. Leuchs H., Geiger E., Ber., 41, 1721 (1908).
35. Lowe C. E., пат. США 2668162, February 2, 1954.
36. Mark H., Whitby G. S., ed., High Polymers, vol. I, The Collected Papers of Wallace H. Carothers, Interscience, New York, 1940.
37. Meyer K. H., Natural and Synthetic High Polymers, Interscience, New York, 1950.
38. Mighton H. R., пат. США 2647105, July 28, 1953.
- 38a. Mooradian A., Cloke J. B., J. Am. Chem. Soc., 67, 942 (1945).
39. Muetterties E. L., пат. США 2856370, October 14, 1958.
40. Ney W. O., Nummy W. R., Barnes C. E., пат. США 2638463, May 12, 1953.

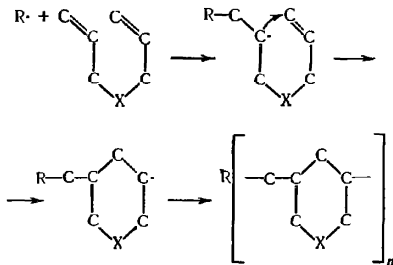
41. Patat F., *Angew. Chem.*, **65**, 173 (1953).
42. Patat F., Frombling K., *Monatsh.*, **86**, 718 (1955).
43. Patat F., Kollinsky F., *Makromol. Chem.*, **6**, 292 (1957)
44. Palnode W., Wilcock D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 358 (1946)
45. Pfeifer C. W., пат. США 2666041, January 12, 1954
46. Price C. C., Osgan M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4787 (1956).
47. Price C. C., Osgan M., Hughes R. E., Shambelan C., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690 (1956)
48. Pruitt M. E., Baggett J. M., пат. США 2706181, April 12, 1955.
49. Pruitt M. E., Baggett J. M., пат. США 2706189, April 12, 1955
50. Pruitt M. E., Baggett J. M., пат. США 2811491, October 29, 1957.
51. Pruitt M. E., Baggett J. M., Bloomfield R. J., Templeton J. H., пат. США 2706182, April 12, 1955.
52. Rochow E. G., *An Introduction to the Chemistry of the Silicones*, John Wiley, New York, 1957.
53. Rochow E. G., Gillian W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 798 (1941).
54. Reynolds R. J. W., Канад пат. 549347, November 26, 1957
55. Rose J. B., *J. Chem. Soc.*, 1956, 542, 546.
56. Smith K. L., Van Cleave R., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 12 (1958).
57. Tobolsky A. V., Eisenberg A., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 780 (1959).
58. Warrick E. L., пат. США 2634252, April 7, 1953
59. Wiley S. G., Watson J., Hanby W. E., *Nature*, **161**, 132 (1948)
60. Wittbecker E. L., Paper presented at 120th Meeting of the American Chemical Society, Dallas, Texas, April 1956
61. Wittbecker E. L., Hall H. K., Campbell T. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1218 (1960).
62. Woodward R. B., Schramm C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1551 (1947).
63. Zaug H. E., *Org. React.*, **8**, 305 (1954).

НЕКЛАССИЧЕСКИЕ ПУТИ СИНТЕЗА
ПОЛИМЕРОВ

Имеется ряд реакций, посредством которых можно получить полимеры, которые нельзя отнести ни к одному из вышерассмотренных типов. Поэтому такие реакции были сгруппированы в отдельной главе.

I. ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

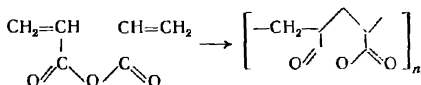
Для некоторых неконъюгированных диенов с благоприятной структурой можно осуществить полимеризацию согласно уравнению



где X = C, O, S, N и т.д.

Полимеризация этого типа впервые была описана Батлером [9]. Приблизительно в то же самое время были опубликованы работы Марвела [22] и Джонса [13]. Приводимый ниже пример взят из работы последнего автора.

231. Синтез линейного поли(акрилангидрида)



Раствор 20 г ангидрида акриловой кислоты не ниже 98%-ной степени чистоты в 200 мл безводного бензола смешивают с 0,4 г перекиси бензола и запаивают в ампуле в атмосфере азота (см. гл. 2). Содержимое ампулы перемешивают в течение 25 час при 50°; образующийся в результате густой полимерный шлам охлаждают до комнатной температуры и полимер выделяют фильтрованием с отсосом в атмосфере азота. Полимер высушивают в высоком вакууме при 50° в течение 24 час. Выход 20 г, логарифмическая приведенная вязкость около 2 (раствор в сухом диметилформамиде), что соответствует молекулярному весу порядка 200 000.

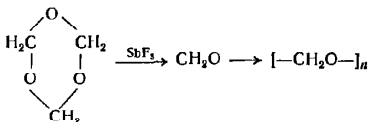
Хотя мономер, из которого был получен полимер, представляет собой дивинильное производное, образующийся полимер имеет линейное строение, что доказывается тем, что он полностью растворим при комнатной температуре в таких растворителях, как диметилформамид, γ-бутиролактон и N-метилпирролидон. Полимер нерастворим в большинстве неполярных растворителей, таких, как бензол или гексан. Полимер может быть отпрессован в виде лент или тонких пленок при 180°. Тонкие пленки из полиакрилангидрида достаточно быстро гидролизуются, и образующийся продукт во всех отношениях идентичен с полиакриловой кислотой.

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ

За небольшим исключением, способностью к полимеризации до высокомолекулярных продуктов обладают только ненасыщенные соединения, содержащие связи C=C. Однако карбонильная группа как раз является таким исключением.

Полимеризация мономерного формальдегида известна и описана давно [39]. Ранние работы Штаудингера показали возможность получения полимеров, образующих пленки и волокна [31, 32]. Однако только недавно были получены прочные высокомолекулярные продукты. Шнайдер [28] показал, что циклический мономер триоксан может быть заподимеризован различными катализаторами типа катализаторов Фриделя — Крафтса, особенно трехфтористой сурьмой, в высокомолекулярный

пленкообразующий материал, который можно ориентировать и подвергать холодной вытяжке:

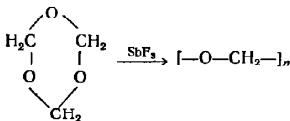


Мак-Дональд [17] показал, что может быть получен линейный высокомолекулярный полимер, обладающий термической стабильностью и прочностью. Вначале параформальдегид подвергают пиролизу до газообразного мономерного формальдегида. Последний пропускают в раствор, содержащий один из применяющихся катализаторов. При этих условиях мономерный формальдегид полимеризуется в высокомолекулярные линейные продукты.



Интересные полимеры были получены из ацетальдегида [16, 24] и фторированных альдегидов [12], однако эти продукты нестабильны и недостаточно изучены.

232. Полимеризация триоксана в высокомолекулярный полиформальдегид или полиоксометилен [28]

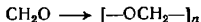


Описываемая ниже реакция полимеризации должна проводиться в совершенно безводных условиях. Триоксан очищают двукратной перекристаллизацией из метилхлорида. Триоксан (10 г) и трехфтористую сурьму (0,1 г) помещают в трубку Кариуса из стекла пирекс; трубку предварительно моют 10%-ным раствором бикарбоната натрия, ополаскивают 10 раз дистиллированной водой и высушивают в атмосфере азота. После загрузки компонентов трубку откачивают в высоком вакууме до тех пор, пока наблюдается заметное испарение триоксана. Затем трубку запаивают и помещают в печь на 48 час при 120°. Охлажденную трубку надрезают по середине, и твердый осадок собирается в обоих концах. Эти фракции подвергают

обработке током воздуха в течение 48 час для испарения непрореагировавшего мономерного триоксана. Из верхней части трубки получают около 6 г полимера, из нижней — около 3 г. Полимер из верхнего конца значительно более жесткий, чем фракция из нижней части. Полимер можно прессовать при 170—190°, причем образуются глянцевые жесткие пленки. При растяжении полосок, вырезанных из этой пленки, при комнатной температуре наблюдается характерное явление образования шейки. Полоски становятся высокоориентированными.

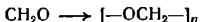
Триоксан может полимеризоваться различными кислотными катализаторами, как показано в патентной литературе [28], но, по-видимому, трехфтористая сурьма является наиболее подходящим катализатором.

233. Полимеризация безводного формальдегида в полиоксометилен [17]



Безводный мономерный формальдегид получают пиролизом 100 г безводного параформальдегида по методу, описанному Уокером [19]. Пары пропускают через две ловушки, охлаждаемые до -15° . Затем мономерный формальдегид проходит через энергично перемешиваемую реакционную среду, состоящую из 600 мл безводного пентана и 0,2 г трифенилфосфина, при 25° . По мере введения формальдегида полимеризация протекает быстро. Образуется около 90 г белоснежного порошкообразного продукта с логарифмической приведенной вязкостью около 2 (раствор в *n*-хлорфеноле). Этот пример при формовании прессованием при 180—220° дает просвечивающие жесткие пленки, которые ориентируются при растяжении.

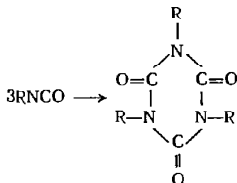
234. Полимеризация формальдегида в высокомолекулярный полиоксометилен [17]



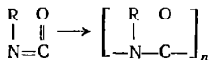
75 г безводного параформальдегида подвергают пиролизу [39] в течение 2 час с получением газообразного мономерного формальдегида, который пропускают через две ловушки, охлаждаемые до -15° , и затем в реакционный сосуд, содержащий 800 мл четыреххлористого углерода, 0,05 г дифениламина и 0,078 г трибутиламина. Реакционную смесь энергично перемешивают и поддерживают температуру приблизительно 25° . Полимеризация проходит в течение всего периода пропускания мономерного формальдегида с образованием шлама (смесь жидкого и твердого) полимера. Смесь фильтруют, промывают эфиром и сушат на воздухе; в результате получается белоснежный высокомолекулярный полиформальдегид с выходом 35%. Этот полимер должен иметь логарифмическую приведенную вязкость около 1,8 (раствор в *n*-хлорфеноле). Прессованием при температуре $\sim 190^\circ$ могут быть сформованы жесткие просвечивающие пленки, которые ориентируются при растяжении.

III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОИЗОЦИАНАТОВ

Давно известно, что изоцианаты тримеризуются в присутствии некоторых основных катализаторов согласно уравнению

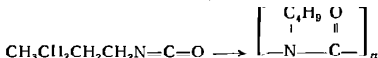


Однако полимеризация с образованием линейного продукта, без циклизации, впервые описана только в 1959 г., когда Шашоу, Свини и Титц [29] обнаружили, что основные катализаторы, такие, как цианистый натрий в диметилформаменте, вызывают полимеризацию групп $\text{C}=\text{N}$ с образованием линейного высокомолекулярного полимера. Реакция идет при низких температурах:



По своей структуре продукты являются нейлоном-1, т. е. полиамидами гипотетических N-замещенных карбаминных кислот. Можно получить полимеры с молекулярным весом, близким к 1 000 000. Если R достаточно велик (например, *n*-бутил), полимеры растворимы в бензоле и образуют упругие пленки; такие полимеры плавятся при температуре выше 200° и являются кристаллическими.

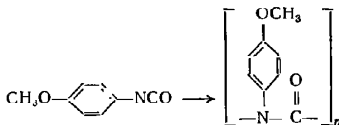
Нейлон-1 имеет тенденцию деполимеризоваться при плавлении или в растворе при комнатной температуре в присутствии катализаторов. Продукты с большим молекулярным весом могут иметь логарифмическую приведенную вязкость порядка 15. Очень разбавленные растворы (2–3%-ные) достаточно вязки, и из них можно отлить очень тонкие пленки.

235. Полимеризация *n*-бутилизоцианата [29]

Мономер получают по реакции Курнуса из соответствующего хлорангидрида кислоты. Его необходимо перегнать непосредственно перед применением (т. кип. 113—115°) и загружать под азотом. Катализатор для полимеризации готовят насыщением диметилформамида безводным цианистым натрием в течение 1 часа. Образующийся в результате раствор является сильным анионным катализатором (см. гл. 4, синтез № 145).

Трехгорлая колба емкостью 250 мл снабжается мешалкой и двумя боковыми насадками; к одной из насадок присоединяют хлоркальциевую трубку и низкотемпературный иммерсионный термометр для измерения температуры реакционной среды. Т-образную трубку для ввода азота, вертикальный конец которой закрывается резиновой грушей, присоединяют к другой насадке. Пустую колбу прогревают на открытом пламени под азотом и оставляют охлаждаться в атмосфере инертного газа. Затем в колбу вводят 30 мл диметилформамида и содержимое охлаждают до -58° , т. е. до температуры, близкой к температуре плавления чистого диметилформамида. Добавляют 10 мл свежеперегнанного *n*-бутилизоцианата, смесь перемешивают и снова охлаждают до -58° . Резиновую грушу прокалывают иглой и в колбу вводят по каплям 1 мл раствора катализатора в течение 3 мин при энергичном перемешивании. После перемешивания в течение приблизительно 15 мин при -58° добавляют 50 мл метанола для дезактивации катализатора и осаждения полимера. Полимер отфильтровывают, повторно промывают метанолом и высушивают в вакууме при 40° . Молекулярный вес исключительно высок, логарифмическая приведенная вязкость порядка 15 (раствор в бензоле). Выход около 75%. Полимер растворим в бензоле, но в количестве 2—3%. Вязкость настолько высока, что из раствора такой концентрации можно отливать прозрачные и упругие пленки. По внешнему виду они очень похожи на полиэтиленовые пленки.

Полн(*n* бутыл пайлон-1) размягчается при температуре $\sim 180^\circ$ и плавится при $\sim 209^\circ$. При длительном нагревании полимера при температуре плавления он постепенно превращается в мономерные продукты.

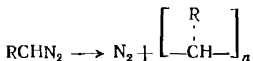
236. Полимеризация *p*-метоксифенилизоцианата [29]

Полимеризацию этого мономера проводят способом, аналогичным предыдущему. 35 г *p*-метоксифенилизоцианата с т. кип. $82^\circ/2 \text{ мм}$

смешивают с 100 мл сухого диметилформамида при -58° и обрабатывают 12 мл насыщенного раствора иодистого калия в безводном диметилформамиде. После того как полимеризация заканчивается, полимер выделяют, как описано выше. Выход около 35%. Молекулярный вес значительно ниже, логарифмическая приведенная вязкость около 0,7 (раствор в диметилформамиде). В случае *п*-метоксифенилизотиоцианата полимер имеет тенденцию превращаться в димер в присутствии катализатора, так что полимеризацию следует прекращать, как только будет достигнут достаточно большой молекулярный вес. Поли-(*N*-*п*-метоксифенил-наилон-1) растворим в диметилформамиде почти до высоких концентраций, и из этих растворов могут быть отлиты пленки. Т. пл. приблизительно 212° .

IV. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

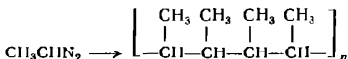
Интересный тип полимеризации представляет превращение диазоалканов в полиуглеводороды в присутствии таких катализаторов, как трехфтористый бор. Реакция протекает согласно уравнению



Эта реакция инициируется самыми различными катализаторами. Поэтому было предложено несколько различных механизмов реакции в зависимости от катализатора. Например, в случае трехфтористого бора или эфиров борной кислоты в качестве промежуточных продуктов рассматриваются такие продукты, как $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}^+_2$, в то время как при полимеризации с медным порошком или коллоидным золотом может иметь большое значение карбеновая структура [5, 8, 23]

Установлена возможность получения полиметилена с высоким молекулярным весом полимеризацией диэтанметана. Молекулярные веса полиуглеводородов с боковыми заместителями были значительно ниже, чем у полиметилена. Очевидно, имеются стерические факторы, препятствующие росту полимерной цепи. Вследствие необычной природы этой полимеризации здесь приводятся несколько примеров, хотя молекулярные веса полученных в некоторых из этих случаях полимеров недостаточно высоки.

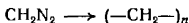
Синтез изотактического полиэтилидена может быть проведен с тонкоизмельченным золотом в качестве катализатора. Полимер имеет следующую структуру:



Температура плавления кристаллитов около 195° [22, 25]. Хотя структура полимеров, полученных разложением диазосоединений, рассматривается как структура полиметиленов, полимеры содержат небольшие количества азота, что вносит некоторую неопределенность.

Диазоалканы токсичны и потенциально взрывчаты; описываемые эксперименты должны проводиться с применением всех мер предосторожности.

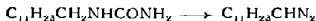
237. Полимеризация диазометана [8]



Раствор 13,7 г диазометана в 700 мл эфира обрабатывают 0,3 г свежеперегнанного триметилбората при температуре около 0° . Азот выделяется медленно, и в растворе начинается образование осадка. Спустя 24 часа диазометан почти полностью разлагается, что устанавливается по отсутствию окраски раствора. Каучукообразный твердый полимер выделяют фильтрованием. Выход около 3—5 г. Полимер можно отпрессовать в тонкие пленки на прессе Карвера при $180-200^\circ$.

Полимеризацию можно провести также способом, описанным выше, но с 0,1 мл трехфтористого бора в качестве катализатора [14].

238. Синтез диазододекана [8]



Смесь 160 г додецилмочевины и 640 мл ледяной уксусной кислоты нагревают на паровой бане до образования прозрачного раствора. Этот раствор охлаждают при энергичном перемешивании до 0° и добавляют при перемешивании в течение 15 мин раствор 200 г нитрита натрия в 350 мл воды. Спустя 15 мин при 0° добавляют равный объем воды и на фильтре отделяют осадок нитрозододецилмочевины. Водный раствор едкого кали (250 мл 40%-ного раствора) смешивают со спиртом (500 мл) и лигроином (500 мл) и охлаждают до 0° . К этой смеси добавляют сырую нитрозододецилмочевину при энергичном перемешивании в течение 30 мин. После 15 мин перемешивания при 0° верхний слой отделяют и фильтруют. Полученный раствор 1-диазододекана используется для синтеза без очистки (см. синтез № 239). Для определения концентрации диазододекана на каждые 30 мл пробы добавляют около 0,5 г бензойной кислоты в

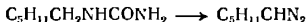
бензоле. Выделяется азот, и цвет диазосоединения исчезает. Избыток бензойной кислоты оттитровывают стандартным раствором едкого натра и подсчитывают содержание диазододекана. Одна молекула бензойной кислоты эквивалентна одной молекуле диазосоединения. Выход диазосоединений мал около 5,2 с/л.

239. Синтез сополимера диазометана и диазододекана [8]



В раствор 2,2 г диазододекана и 6 г диазометана в смеси лигроида с эфиром общим объемом 700 мл добавляют 0,5 г свежеперегнанного триметилбората. Смесь оставляют стоять в течение 24 час, выпавший полимер собирают, промывают и высушивают. Выход полупрозрачного каучукообразного полимера, растворимого в хлороформе, бензоле и других аналогичных растворителях, около 2 г. Полимер размягчается при 250°, но не разлагается при нагревании до температуры 370°. Он имеет очень высокий молекулярный вес, характеристическая вязкость порядка 6—7 (раствор в хлороформе).

240. Синтез диазогексана



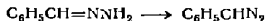
Продукт получают из 100 г гексиламочевина в условиях, указанных для синтеза диазододекана.

241. Синтез сополимера из диазометана и диазогексана [25]



6 г диазометана и 1 г диазогексана растворяют в 500 мл безводного эфира. Затем добавляют 1 г трифенилбората и смесь оставляют стоять в течение 24 час при комнатной температуре под азотом. Осадок собирают, промывают и высушивают. Он состоит из 2 г каучукообразного полимера, который растворяется в холодном хлороформе, но не растворяется в спирте. Кристалличность пленки, отлитой из хлороформа, сравнительно высока. Продукт имеет логарифмическую приведенную вязкость 2,0—2,5 (раствор в хлороформе).

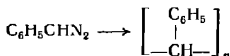
242. Синтез фенилдиазометана [31]



9 г бензальгидразина диспергируют в 50 мл низкокипящего петролейного эфира и встряхивают с 15 г желтой окиси ртути при охлаждении. Когда вся окись ртути прореагирует, красновато-коричневый эфирный раствор деkantируют и большую часть эфира удаляют в вакууме при 0°. Для очистки фенилдиазометана перегоняют

в вакууме (остаточное давление не выше 1 мм). Продукт взрывчат, поэтому следует избегать высоких температур. Фенилдиазометан представляет собой коричневато-красную жидкость, кипящую при 35°/1 мм. Для полимеризации продукт необходимо повторно перегнать. Выход из 9 г бензальгидразина должен быть приблизительно 4—5 г.

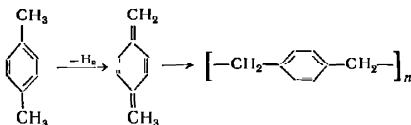
243. Полимеризация Фенилдиазометана [6]



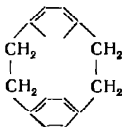
Раствор 4 г фенилдиазометана (см. синтез № 242) в 100 мл толуола охлаждают до -80° . К этому раствору добавляют 2 мл 0,4 М раствора трехфтористого бора в толуоле. Температуру поддерживают на уровне -80° в течение 2—3 дней. Полимер выделяют, выливая толуольный раствор в метанол, и очищают растворением в бензоле и повторным осаждением метанолом. Выход полимера около 80—85%. Полимер плавится при 220—240°, он хрупок и имеет сравнительно низкий молекулярный вес.

V. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

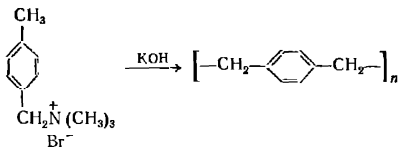
Для получения поли-*n*-ксилилена были разработаны два новых метода. Первый метод, предложенный Шварцем [35, 36], заключается в термическом дегидрировании *n*-ксилола при высокой температуре до хинондиметилена, который самопроизвольно полимеризуется



Следует указать на интересный побочный продукт — циклический ди-*n*-ксилилен



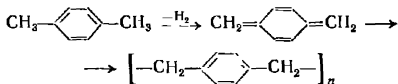
Второй метод синтеза поли-*n*-ксилилена заключается в разложении *n*-ксилиленаммонийной соли в концентрированной горячей щелочи [10, 40, 41]



Предполагается, что при проведении синтеза по второму методу получается менее сшитый, более стабильный продукт.

Поли-*n*-ксилилен стабилен при повышенных температурах ($>300^\circ$), кристаллический, с трудом поддается переработке; могут быть получены только непрочные хрупкие волокна. Жесткие, прозрачные, способные к вытяжке пленки могут быть получены в том случае, когда продукты пиролиза при синтезе по первому методу закаливаются на внутренней поверхности приемника.

244. Получение поли-*n*-ксилилена пиролизом ксилола [3, 4, 27]



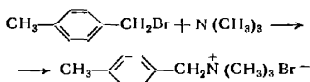
Дегидрополиконденсацию проводят при высоких температурах (700—1100°) и пониженном давлении (1—5 мм). Наиболее подходящий метод превращения *n*-ксилола в промежуточный хинондиметил, который затем полимеризуется на холоду, заключается в пропускании паров *n*-ксилола через кварцевую трубку, нагретую внешним электрическим обогревателем до температуры порядка 900—1000°. *n*-Ксилол испаряют кипячением при пониженном давлении и пары пропускают вначале через капиллярную трубку, чтобы обеспечить постоянный ток газа, а затем через кварцевую трубку длиной 47,5 см и диаметром 5 см, нагретую до 900—1000°. Для этого рекомендуется использовать печь для сжигания. Выходящие газы пропускают прямо из горячей трубки в систему из четырех ловушек.

Первая из них — круглодонная коническая колба — имеет комнатную температуру, а следующие три ловушки охлаждаются до температуры сухого льда. Вся система находится в вакууме 1—5 мм, который поддерживается с помощью масляного насоса.

Пары *n*-ксилола проходят через кварцевую трубку, где он дегидрируется. Поступая в колбу, находящуюся при комнатной температуре, мономер полимеризуется на поверхности стенок колбы, образуя упругую прозрачную пленку. Дополнительно небольшие количества полимера собираются в последующих охлаждаемых до -80° ловушках в виде хлопьев. Непрореагировавший ксилол собирается в ловушках, как и побочные газообразные продукты (кроме второрта). Реакция в описываемых условиях протекает очень гладко. Ксилол превращается в поли-*n*-ксилитлен со степенью конверсии 12—20%, при этом остающийся ксилол возвращается в процесс.

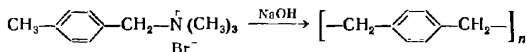
Обычно пленку полимера, образующуюся на внутренней поверхности стенок приемника, можно извлечь в виде одного куска. При растяжении этой пленки при высоких температурах образуется ориентированный продукт. Вязкость растворов можно определить при очень высоких температурах (305°) в бензилбензоате. Она часто имеет аномально низкие значения, поскольку полученные таким образом полимеры не являются чисто линейными, а имеют частично разветвленную структуру.

245. Очистка триметил-(*n*-метилбензил)-аммонийбромида [38, 39]



Это соль получается приблизительно с 90% ным выходом обработкой метилбензилбромида триметиламином. Очистку соли проводят следующим образом. 300 г соли растворяют в 200 мл кипящего абсолютного спирта. Горячий раствор фильтруют и охлаждают до 1° на бане со льдом, затем отфильтровывают твердый продукт и сушат сначала на воздухе и окончательно в вакууме при 110° . Приблизительно 65% сырой соли возвращается в виде белого чистого продукта с т. пл. $201-203,5^{\circ}$.

246. Синтез поли-*n*-ксилитлена из триметил-(*n*-метилбензил)-аммонийбромида [41]



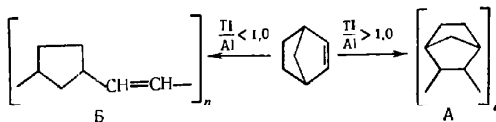
В 3-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой скребкового типа, обратным холодильником и закрываемым пробкой вво-

дом для быстрой загрузки реактивов в атмосфере азота, наливают раствор 800 г едкого натра в 1200 мл дистиллированной воды. Этот щелочной раствор нагревают до кипения при перемешивании. В кипящую щелочь, защищенную азотом, добавляют сразу раствор 234 г триметил-(*n*-метилбензил)-аммонийбромида в 250 мл воды. Смесь оставляют кипеть в течение 3,5—4 час. и в результате образуется твердый поли-*n*-ксилилен в виде суспендированного белого порошка. Реакционную смесь выливают в 10 л воды и образующуюся суспензию полимера фильтруют. Твердый полимер промывают несколько раз на фильтре горячей водой, затем экстрагируют несколькими порциями по 250 мл кипящего этилового спирта. Экстрагированный полимер промывают эфиром и высушивают в вакууме. Выход поли-*n*-ксилилена около 60 г. Поли-*n*-ксилилен растворяется в бензилбензоате при 305°. Как уже отмечалось выше, вязкость раствора полимера может быть измерена только при высокой температуре. О технике измерения вязкости при повышенных температурах см. в гл. 2.

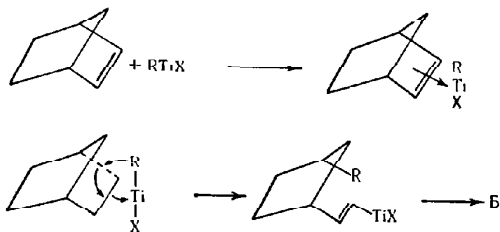
Поли-*n*-ксилилен, полученный таким образом также является высокоплавким кристаллическим полимером, с трудом поддающимся переработке. Однако его можно отпрессовать в пленки на лабораторном прессе при температуре выше 350°. Пленки обычно высококристаллически, но довольно хрупки.

VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНИЛЕНА

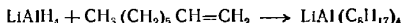
Полимеризация олефинов металлоорганическими катализаторами, содержащими титан (см. гл. 4, раздел 8), проходит практически во всех описанных случаях без перестройки углеродного скелета. Однако в случае норборнилена можно получить два типа полимеров, структура которых зависит от соотношения компонентов катализатора. При отношении четыреххлористого титана к литийалюминийтетрагептилу больше единицы образуется жесткий хрупкий полимер А с низким выходом. При избытке литийалюминийтетрагептила в результате полимеризации с открытием цикла [1, 2, 37] образуется полимер Б



Предлагается следующий механизм образования полимера Б:

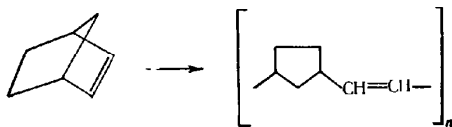


247. Синтез литийалюминийтетрагептила [37]



Смесь 13 г (0,34 моля) алюмогидрида лития, 285 мл (2,0 моля) гептена-1 и 300 мл декагидронафталина нагревают до кипения в 1-литровой трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и нагревателем. Температуру постепенно в течение 5 час поднимают от 115 до 135°, за это время реакция завершается полностью. Реакционную смесь фильтруют через бумажный фильтр в горячем состоянии на воронке Бюхнера в атмосфере азота для удаления непрореагировавшего твердого вещества. Нерастворимый осадок пирофорен, и его следует быстро погасить в изопропанол. При охлаждении из фильтрата выпадают кристаллы, которые легко освобождаются от растворителя: в колбу подают азот, растворитель удаляется с помощью фильтрующего стержня. Последние следы растворителя удаляются высушиванием в вакууме при комнатной температуре. Белый кристаллический продукт растворяют в ~1 л ксилола, отбирают пробу и титруют потенциометрически кислотой. Концентрация раствора обычно изменяется в пределах от 0,35 до 0,40 М литийалюминийтетрагептила. Контакт раствора с воздухом или влагой ведет к понижению активности

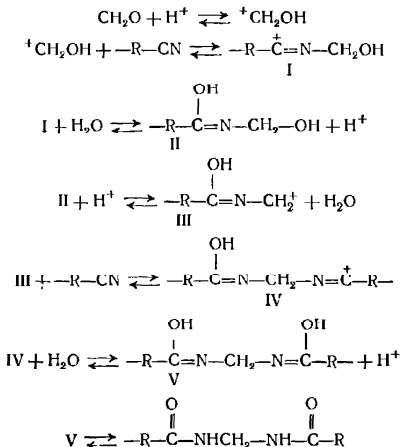
248. Полимеризация норборнилена [37]



Описываемую реакцию полимеризации можно проводить в любом подходящем оборудовании. Раствор 0,02 моля литийалюминийтетрагептила в ксилоле (приготовленного и охарактеризованного, как описано выше) добавляют к 1,1 г (0,01 моля) четыреххлористого титана в 50 мл декагидронафталина. Смесь оставляют стоять на 10 мин, а затем добавляют 47 г (0,5 моля) норборнилена в 94 мл бензола. После выдерживания в течение 24 час полимер выделяют в виде белого порошка (см. гл. 4, раздел 8). Выход 14,5 г (31%). Из порошка можно отпрессовать при 225° прозрачные жесткие упругие пленки. Низкомолекулярный растворимый полиборнилен выделяют экстракцией полимера с высоким молекулярным весом бензолом (300 мл) в аппарате Сокслета. Экстракцию проводят в атмосфере азота.

VII. ПОЛИАМИДЫ-1n

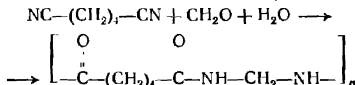
Полиамиды, являющиеся производными метилendi-амина, получают реакцией формальдегида с динитрилами [18—21] в сильноокислой среде. Продукты являются найлонами-1n, где n — число атомов углерода в нитриле. Полимеризация катализируется сильными кислотами и, как предполагают, идет по следующему механизму:



Все входящие в схему реакции обратимы, поэтому продукт следует отмывать от свободной кислоты, в противном случае наступает быстрое разложение полимера в результате продолжительного контакта с используемыми водными растворами кислот.

Хотя структура полимера наиболее вероятно соответствует линейному полиметиленамиду, имеются доказательства некоторого разветвления цепей и присутствия необъяснимо большого количества нитрильных групп. Т. пл. полимера около 300° — на 35° выше, чем для найлона-66. Различие объясняется (по крайней мере частично) более частым расположением амидных групп в пайлоне-1,6.

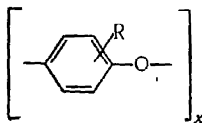
249. Синтез полиметиленадиамида (найлона-1,6)



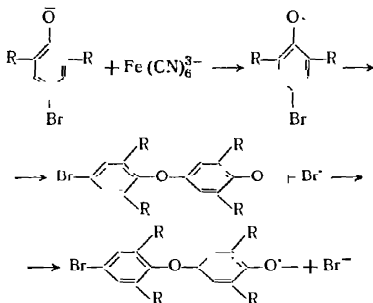
В 5-литровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещают 78 г (0,50 моля) адипонитрила, 15,4 г (0,171 моля) трюксана и 600 мл 98%-ной муравьиной кислоты. Раствор охлаждают до 10° и при перемешивании и охлаждении добавляют в течение 10 мин 200 г (2 моля) концентрированной серной кислоты. Затем раствор перемешивают в течение 1 часа при $26-28^{\circ}$. В это время образуется гель, к которому быстро добавляют 4 л воды при энергичном перемешивании. Белый порошок отфильтровывают, тщательно промывают разбавленным раствором карбоната натрия, водой и спиртом. После высушивания в вакууме при 70° выход полимера составляет 31–47 г (40–60%). Логарифмическая приведенная вязкость 0,6–1,2 (0,5%-ный раствор в *n*-крезоле при 25°). Т. пл. $\sim 290-300$ (с разл.). Полимер растворяется в муравьиной кислоте и феноле.

VIII. ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫЕ ЭФИРЫ

Получение высокомолекулярных полифениленовых эфиров



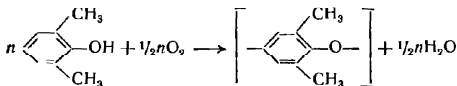
в свое время имело определенный интерес для химиков, работающих в области полимеров. Хантер и его ученики [11A], а позднее Стеффин и Прайс [30] изучали окисление 2,6-диалкил-4-галондфенолов ферроцианидом до полимеров со сравнительно невысоким молекулярным весом. Предполагалось, что окисление ведет к замещению галонда арилоксирадикалами:



и т. д.

Более сложный процесс окисления 2,6-дизамещенных фенолов был описан в работе [11]. Авторы ее установили, что полимер образуется при пропускании воздуха через энергично перемешиваемый раствор 2,6-диалкилфенола в органическом растворителе, содержащем амин и медный катализатор. Реакция протекает быстро, и, если R не особенно велик, образуются полифениленоксиды высокого молекулярного веса.

250. Синтез поли(2,6-диметил-*p*-фенилен)-оксида



Смесь 9 мл чистого пиридина, 30 мг чистого нитробензоата и 0,04 г хлористой меди перемешивают встряхиванием в атмосфере

кислорода до тех пор, пока Cu (I) не перейдет в Cu (II) , что происходит довольно быстро. Если необходимо, эту реакцию и последующую полимеризацию можно проводить в закрытой системе с использованием газовой бюретки. После того как катализатор готов, добавляют 0,977 г (0,008 моля) чистого 2,6-диметилфенола и продолжают энергичное перемешивание. Поглощение кислорода заканчивается приблизительно через 0,5 часа. Полимер высаживают, выливая в 1%-ный раствор концентрированной водной соляной кислоты в метаноле (150 мл). Твердый продукт отфильтровывают, промывают 5%-ным раствором концентрированной соляной кислоты в метаноле, отфильтровывают, растворяют в хлороформе, фильтруют и осаждают метанолом. Выход около 0,8 г. Логарифмическая приведенная вязкость ~ 1 (раствор в хлороформе), молекулярный вес 28 000 (определение осмометрическим методом).

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson A. W., Merckling N. G., пат. США 2721189, October 1, 1955.
2. Anderson A. W., Merckling N. G., Scitlage P. A., пат. ФРГ 1037103, August 21, 1958.
3. Auspos L. A., Hall L. A. R., Hubbard J. K., Kirk W., Jr., Schaeffgen J. R., Speck B., J. Polym. Sci., 15, 9 (1955).
4. Auspos L. A., Burnam C. W., Hall L. A. R., Hubbard J. K., Kirk W., Jr., Schaeffgen J. R., Speck S. B., J. Polym. Sci., 15, 19 (1955).
5. Bawn C. E. H., Ledwith A., Chem. and Ind., 1957, 1180.
6. Bawn C. E. H., Ledwith S., Matthies P., J. Polym. Sci., 33, 21 (1958).
7. Bawn C. E. H., Ledwith A., Matthies P., J. Polym. Sci., 34, 93 (1959).
8. Buckley G. D., Ray N. H., J. Chem. Soc., 1952, 3701.
9. Butler G. B., Angelo R. J., J. Am. Chem. Soc., 79, 3128 (1957).
10. Fawcett F. S., пат. США 2757146, July 31, 1956.
11. Hay A. S., Blanchard H. S., Endres G. F., Eustance J. W., J. Am. Chem. Soc., 81, 6335 (1959).
- 11A. Hunter W. H., Morse M. J., J. Am. Chem. Soc., 55, 3701 (1933).
12. Husted D. R., Ahlbrecht A. A., Брнт. пат. 719877 (1954).
13. Jones J. F., J. Polym. Sci., 33, 15 (1958).
14. Kantor W., Osthoff R. C., J. Am. Chem. Soc., 75, 931 (1953).
15. Ledwith A., Chem. and Ind., 1956, 1310.

16. Letort M. J. A., Mathis P., *Compt. rend.*, **241**, 1765 (1958).
17. MacDonald R. N., *nat. CIIA* 2768994, October 30, 1956.
18. Magat E. E., Faris B. F., Reith J. E., Salisbury L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1028 (1952).
19. Magat E. E., Chandler L. B., Faris B. F., Reith J. E., Salisbury L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1031 (1951).
20. Magat E. E., Salisbury L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1035 (1951).
21. Magat E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1367 (1951).
22. Marvel C. S., Vest R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5771 (1957).
23. Nasini A., *J. Polym. Sci.*, **34**, 106 (1959).
24. Petry J. E. E., Letort M. J. A., *пат. ФРГ* 933785 (1955).
25. Rav N. H., *nat. CIIA* 2670333, February 23, 1954.
26. Saini G. et al., *Gazz.*, **87**, 342 (1957); см. также XVI Inter. Congr. of Pure and Applied Chemistry, Paris, 1957, Handbook vol. II, p. 184.
27. Schaeffgen J. R., *J. Polym. Sci.*, **15**, 203 (1955).
28. Schneider A. K., *пат. CIIA* 2795571, June 11, 1957.
29. Shashoua V. E., Sweeny V. E., Tietz R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 866 (1960).
30. Staffin G., Price C. C., *Rubber World*, **139**, 408 (1958).
31. Staudinger H., Gaule A., *Ber.*, **49**, 1897 (1916).
32. Staudinger H., Singer R., *Helv. Chim. Acta*, **11**, 1847—1851 (1958).
33. Staudinger H., Singer R., Johner H., Schweltzer O., Luthy M., Kern W., Russidis D., *Ann.*, **474**, 145 (1929).
34. Sweeny W., частное сообщение.
35. Szwarc M., *J. Polym. Sci.*, **6**, 319 (1951).
36. Szwarc M., *Chem. Phys.*, **16**, 128 (1948).
37. Truett W. L., Johnson D. R., Robinson I. M., Montague B. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2337 (1960).
38. van Braun J., Leisner W., *Ber.*, **59B**, 2323—2329 (1926).
39. Walker J. F., *Formaldehyde*, Reinhold, New York, 1953, Chapter 2.
40. Winberg H. E., Fawcett F. S., Mochel W. E., Theobald C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1428 (1960).
41. Young I. E., *Брит. пат.* 807196, January 7, 1959.

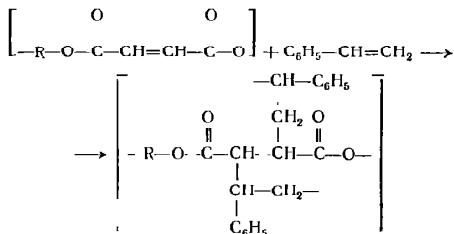
СИНТЕТИЧЕСКИЕ СМОЛЫ

Термин «смола» вначале применялся к некоторым материалам природного происхождения, получающимся в большинстве случаев из вечнозеленых растений. Они нашли применение в качестве защитных покрытий: растворы этих материалов при сушке на воздухе образуют твердые пленки. Из природных смол наиболее широко использовалась канифоль. Затем термин «смола» стали применять ко всем синтетическим материалам, появившимся в дополнение или в качестве замены натуральных продуктов, а со временем и к большинству ранее синтезированных органических материалов неустановленной структуры и не имеющих типичных свойств кристаллических органических продуктов. В настоящее время термин «смола» распространяется на многочисленные технические полимеры, включая классические фенолформальдегидные смолы, сравнительно новые эпоксидные смолы, винильные полимеры, такие, как полистирол и полиметилметакрилат, и конденсационные полимеры класса полиамидов и полиэфиров. В большинстве случаев термин «смола» относится к таким линейным или сшитым (или способным к сшиванию) полимерам, которые используются для формования литьем и экструзией, а также применяются в качестве пленкообразующих в лакокрасочной промышленности. Смолами называют также большинство сшитых полимеров независимо от их конечного назначения (покрытия, отделка текстиля и др.). Так, полиметилметакрилат и различные полиамиды, являющиеся, по существу, линейными полимерами, называются формовочными смолами, если они используются в виде формованных изделий. Однако полиамиды не должны бы называться смолами в промышленности синтетического волокна, учитывая их назначение. Условно любой поли-

мер можно отнести к смолам, и многие из описанных в этой книге полимеров можно было бы назвать смолами. Однако мы произвольно сгруппировали в разделе смол только хорошо известные классы полимеров, являющиеся синтетическими конденсационными полимерами, характеризующимися высокой степенью сшивания. Эти соединения обозначаются как «смолы» в большинстве руководств по химии полимеров (мочевинформальдегидные смолы, эпоксидные смолы, алкидные смолы и т. д.). Для более полного ознакомления с синтетическими и природными смолами можно рекомендовать обзорные работы [3, 13, 16, 21, 24, 27, 28, 31, 32].

1. СШИТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

Полиэфиры [1], которые легко превращаются в нерастворимые и неплавкие продукты, являются промышленно важными полимерными материалами. Сшивание может быть осуществлено несколькими путями. Одним из путей является применение насыщенного полиэфира, полученного обычной этерификацией ненасыщенной кислоты, например малеиновой. Двойные связи в полиэфире могут быть затем использованы для сополимеризации с винильными мономерами, из которых наиболее широко применяемым и типичным является стирол. Образующийся в результате полимер отчасти является «гибридом» конденсационного и винильного типа полимеров

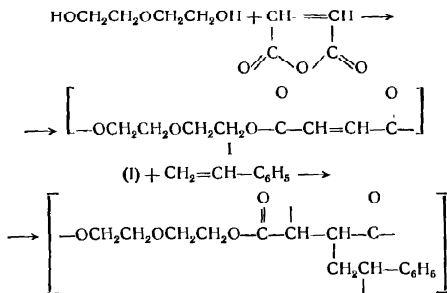


Конечный продукт обладает сложной структурой и может быть описан только в общем виде уравнением,

подобным вышеприведенному. Обычно готовят ненасыщенный полиэфир и смешивают его с винильным мономером, образующийся вязкий раствор обрабатывают инициатором свободно-радикального характера, необходимым для сшивания цепей. Отверждение обычно проводится после осуществления процессов литья, получения слоистых пластиков с использованием полимерного раствора или других видов переработки.

Возможное число комбинаций ненасыщенного полиэфира с винильным мономером очень велико. Сополимеры различных диолов или смесей насыщенных, ненасыщенных и ароматических кислот [6] с одним из винильных мономеров позволяют получать смолы с широким набором свойств. Наиболее широко применяются ненасыщенные кислоты малеиновая и фумаровая [14]. Находят применение также тетрагидрофталевая и эндометилентетрагидрофталевая кислоты, являющиеся аддуктами диенов и малеиновой кислоты [38]. Для получения эфиров широко используются этилен-, пропилен- и диэтиленгликоли. Кроме стирола, в качестве винильного компонента применяют диаллилфталат и другие соединения, такие как триаллилцианурат и диаллилдигликолькарбонат, которые в отдельных случаях дают лучшие результаты.

251. Синтез полиэфирной смолы на основе поли(диэтиленгликольмалеината) и стирола [9]



1-литровая четырехгорлая колба снабжается мешалкой, сифоном, трубкой для подвода азота, термометром, погруженным ниже уровня жидкости, и боковым отводом с холодильником для прямой отгонки (см. рис. 49). В колбу загружают 233,4 г (2,2 моля) диэтиленгликоля и нагревают его до 80° при одновременном пропускании медленного тока азота и перемешивании. Затем добавляют 196,1 г (2 моля) малеинового ангидрида. Температуру поднимают до 150° в течение 1 часа и затем до 190° в течение 4 час. При температуре

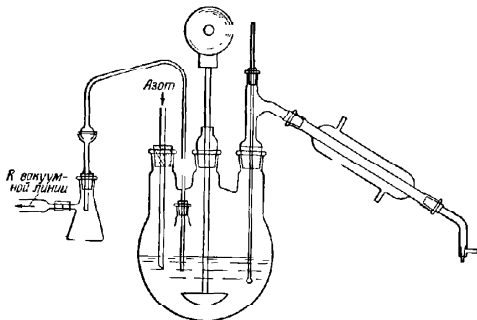


Рис. 49. Прибор для получения ненасыщенного полиэфира

около 100° имеет место экзотермическая реакция, и требуется некоторое охлаждение, пока реакция не станет более спокойной. В течение 1 часа температуру поддерживают около 190° с вакуумированием до остаточного давления 100—200 мм. Затем температуру понижают и смесь выдерживают при 170° до тех пор, пока кислотное число пробы полиэфира, взятой с помощью сифона, будет составлять не более 50. На это требуется около 1 часа. Кислотное число определяют, как описано в гл. 3 (методика № 76), используя 75 мм ацетона в качестве растворителя. По достижении необходимой степени завершенности реакции вакуумирование прекращают и продукт реакции оставляют охлаждаться до 100° в атмосфере азота. В качестве ингибитора добавляют 0,02 г гидрохинона или *n*-трет-бутилкатехола. При 100° жидкий, слегка желтый полиэфир выливают при хорошем перемешивании в стирол при 25° , взятый в таком количестве, чтобы получить 70%-ный раствор полиэфира. При хранении в темной склянке под азотом при комнатной температуре раствор относительно стабилен.

Для сополимеризации раствора добавляют 4,0 г перекиси бензона к 200 г полиэфир-стирольной смеси. Через 2 часа при

и термометром, помещают 148,1 г (1 моль) фталевого ангидрида и 61,4 г (0,67 моля) глицерина. Смесь перемешивают, нагревают до 200° и поддерживают эту температуру в течение 1,5 часа. Кислотное число, определенное в ацетоне (см. синтез № 251), должно быть около 127—132. В это время продукт еще растворим в уксусной кислоте, ацетоне и других растворителях. Дополнительное нагревание при 200° в течение 15 мин приводит к превращению смеси в неподвижный гель.

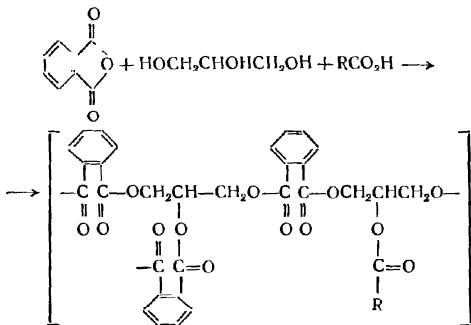
Поликонденсация глицерина возможна также с другими двухосновными кислотами или их комбинациями с фталевой кислотой. Однако в большинстве случаев используется главным образом фталевая кислота или ее смесь с небольшими количествами таких кислот, как адипиновая или себациновая. Фталевый ангидрид можно заменить, полностью или частично, малеиновым ангидридом. В некоторых случаях добавляют канифоль, особенно в смолы, содержащие малеиновый ангидрид. Взаимодействие абетиновой кислоты или других ненасыщенных компонентов канифоли с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера приводит к образованию продуктов с различными свойствами. Вместо глицерина может быть использован пентаэритрит.

Широко применяемая модификация процесса полимеризации алкидных смол заключается в добавлении высыхающих на воздухе ненасыщенных жирных кислот или масел к смеси глицерина со фталевым ангидридом. В этом случае аддукт входит в состав полиэфира. Такие полимеры растворимы в углеводородах и сложных эфирах, применяющихся в лакокрасочной промышленности. Алкидные смолы, модифицированные высыхающими маслами, исключительно важны как пленкообразующие в покрытиях.

В качестве модифицирующего агента обычно используют свободные жирные кислоты, откуда и произошел распространенный термин «жирно-кислотный процесс» [6].

Ненасыщенные кислоты этерифицируются глицерином и становятся частью полиглицерилфталатной молекулы. Структурные формулы для таких полимеров являются лишь изображением типичных группировок, но не точным описанием молекулярной структуры.

254. Синтез высыхающего поли(глицерилфталата), модифицированного высыхающим маслом по жирно-кислотному процессу [10]



где $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7$ и т. п.

В 1-литровый химический стакан, погруженный в баню с силиконовым маслом и снабженный мешалкой, помещают 206 г фталевого ангидрида. Обычно применяют избыток ангидрида, чтобы компенсировать его потерю (~15%) за счет сублимации. Ангидрид расплавляют, повышая температуру до 130—135°, и добавляют 200 г жирных кислот льняного масла. Смесь нагревают при 135—140° и перемешивают до тех пор, пока она станет гомогенной. Затем добавляют 92 г глицерина и температуру поднимают до 240° со скоростью 1°/мин. Эту температуру поддерживают в течение 10—15 мин. При реакции выделяется вода и сублимируется некоторое количество фталевого ангидрида; по этой причине процесс следует проводить в вытяжном шкафу. Охлажденный продукт — прозрачная твердая смола — растворяется в смеси бутилацетата и толуола (75:25 объемов). 50%-ный раствор смолы в указанной смеси растворителей выливают на стеклянную пластинку, разравнивают ножом или стеклянной палочкой и нагревают при 150° в течение 2 час. В результате образуется прочное покрытие. Если добавить в качестве сиккатива пафтенат кобальта (0,2 г на 100 мл раствора смолы), пленка отверждается при комнатной температуре.

Жирные кислоты в некоторых случаях можно заменить маслами, из которых они получаются, и тем самым избежать необходимости выделения свободных кислот из их эфиров с глицерином. Такая разновидность процесса модификации называется алкоголизом [21], или масляным процессом. В этом случае вначале протекает реакция

Котелок емкостью 500 мл снабжают мешалкой, термометром, капельной воронкой с обратным холодильником и трубкой для ввода азота, достигающей дна котелка. В реактор, предварительно промытый азотом, загружают 118,1 г льняного масла и нагревают его в атмосфере азота до 235°. К маслу добавляют 0,5 г окиси свинца и затем из капельной воронки медленно в течение ~20 мин при энергичном перемешивании приливают 25,6 г глицерина. Приблизительно через 30 мин глицерин и льняное масло полностью смешиваются. Затем сразу загружают 54 г фталевого ангидрида, предпочтительно в расплавленном состоянии, чтобы не ввести в смесь воздух. Капельную воронку заменяют сифоном для отбора проб. Смесь нагревают и перемешивают при 250° до тех пор, пока кислотное число не достигнет 5 (см. гл. 3, синтез № 76; в этом случае в качестве растворителя используется ацетон). В течение этого периода через реакционную смесь пропускают быстрый ток азота. Окончательный продукт — бледно-желтая вязкая жидкость, растворимая в ароматических углеводородах, бутилацетате и ацетоне.

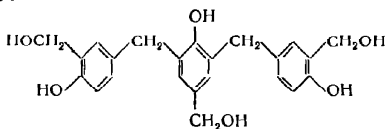
Если 50%-ный раствор в бензоле, содержащий в качестве сиккатива 1,5% нафтената кобальта, вылить тонким слоем на металлическую поверхность и высушить при комнатной температуре, то образуется прочная лаковая пленка. Белую эмаль приготавливают из смеси 100 г смолы, 150 г литопона, 50 г окиси цинка, 55 г жижицы и 1 г нафтената кобальта в качестве сиккатива.

II. СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ФЕНОЛОВ

Формальдегид легко взаимодействует с фенолами [7, 13, 21, 27], главным образом в орто- и пара-положениях, с образованием в конечном счете сшитых полимеров, содержащих ароматические циклы, связанные метиленовым или оксиметиленовыми мостиками. Реакция поликонденсации обычно проводится до того момента, когда образуется еще растворимый и плавкий продукт. Этот продукт превращают в нерастворимый и неплавкий полимер дальнейшим нагреванием, обычно с добавкой катализатора или формальдегида.

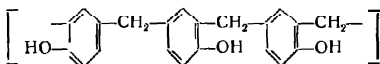
Промежуточные продукты конденсации имеют низкий или средний молекулярный вес и могут принадлежать к одному из двух типов. Первый тип часто называют резолом и получают при избытке формальдегида (молярное соотношение 1 : 1,5) в присутствии основных катализаторов. Резолы содержат оксиметильные группы, которые могут конденсироваться при дальнейшем

нагревании. Типичный резол может иметь следующую структуру:

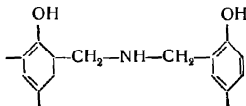


Некоторые из связей между циклами могут иметь строение $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$. В действительности продукты резольного типа представляют собой смеси значительно более сложных структур, чем изображено.

Второй тип промежуточных продуктов называют новолаком. Он образуется в результате реакции формальдегида с фенолом при молярном соотношении фенол: формальдегид около 1:0,8 в присутствии кислых катализаторов. По существу здесь нет оксиметильных групп, способных к дальнейшей конденсации, и структуру можно изобразить как

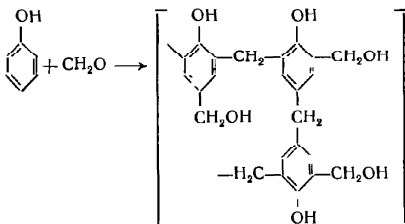


Новолаки могут иметь молекулярный вес выше 1200—1500. Резолы имеют более низкий молекулярный вес (около 300—700). Новолаки не конденсируются дальше без добавления катализатора или дополнительного количества формальдегида. В качестве катализатора часто применяют гаксаметилентетрамин; он может также принимать участие в реакции конденсации, выделяя в результате гидролиза формальдегид или образуя дибензиламинные мостики:



Для описанных ниже и других аналогичных синтезов рекомендуется использовать котелки, а не круглодонные колбы; это значительно облегчает извлечение продукта.

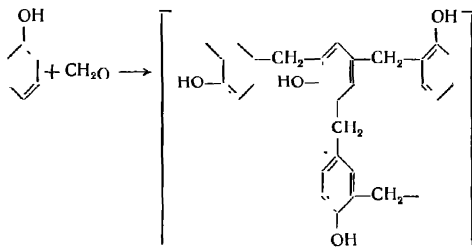
256. Синтез резола из формальдегида и фенола [23]



Котелок емкостью 500 мл снабжают обратным холодильником, мешалкой, термометром и сифоном, доходящим до дна сосуда и служащим для отбора проб. В реакционный сосуд вносят 94 г (1 моль) перегнанного фенола, 123 г 37%-ного водного раствора формальдегида (1,5 моля формальдегида) и 4,7 г октагидрата гидроксида бария. Реакционную смесь перемешивают и нагревают при 70° в течение 2 час. После прекращения перемешивания образуются два слоя. Добавляют 10%-ную серную кислоту в таком количестве, чтобы довести pH до 6—7. Реактор вакуумируют при помощи водоструйного насоса (устанавливается остаточное давление ~30—50 мм) и воду отгоняют через холодильник при температуре жидкости не выше 70°. Пробы (1—2 мл) отбирают каждые 15 мин через вакуумный сифон и испытывают на скорость желатинизации. Для этого пробу наносят шпателем на нагретую до 160° поверхность и определяют время, в течение которого смола превращается в неплавкое каучукоподобное твердое тело. Часть каждой пробы нужно охладить до комнатной температуры и определить ее хрупкость. Когда продолжительность желатинизации становится меньше 10 сек или смола становится хрупкой и нелипкой при комнатной температуре, отгонку воды прекращают. Этот продукт обычно называют смолой в стадии А. Дальнейшее нагревание дает продукт, который размягчается при нагревании, но не плавится и с трудом растворяется. Это состояние смолы обозначают как стадию В. Окончательный продукт, образующийся при дальнейшем нагревании, тверд, он не плавится и не растворяется; это — смола в стадии С; смолу в первой стадии можно смешать с древесной мукой, известью и пигментами и использовать в качестве прессовочного порошка для превращения в смолу стадии С нагреванием под давлением. Смола в стадии А используется для многих промышленных целей в слоистых

пластиках, клеевых композициях и таках. Для определения скорости перехода смолы в стадию С ее выделяют в стадию А, как описано выше, и нагревают в пробирке или в небольшом химическом стакане при 100°.

257. Синтез новолачной смолы из формальдегида и фенола [23]



Котелок (для смолы) емкостью 500 мл подготавливается для реакции, как описано в предыдущем синтезе; в него загружают 130 г фенола (1,38 моля), 13 мл воды, 92,4 г 37%-ного водного формальдегида (1,14 моля) и 1 г дигидрата щавелевой кислоты. Смесь перемешивают и кипятят в течение 30 мин. Затем добавляют еще 1 г дигидрата щавелевой кислоты и кипятят еще 1 час. После этого приливают 400 мл воды и смесь охлаждают. Смоле дают возможность осаждаться в течение 30 мин, водный верхний слой декантируют или удаляют с помощью сифона. Затем начинают нагревание, установив холодильник для отгонки под вакуумом. Вода отгоняется при 50—100 мм с постепенным повышением температуры в жидкости до 120° или до тех пор, пока проба смолы станет хрупкой при комнатной температуре. Образующаяся в результате реакции новолачная смола растворяется в спирте. Выход около 140 г. Смола может быть переработана по описанной ниже методике.

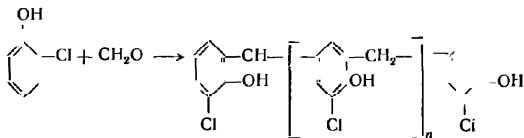
258. Приготовление пресс-порошка из новолачной смолы [25]

Смесь из 46 г тонкоизмельченной новолачной смолы (см. синтез № 257), 44,6 г сухой древесной муки (80—100 меш), 6,7 г гексаметилентетрамина, 2,0 г окиси магния и 1,0 г стеарата магния или кальция смешивают в кувшинной или шаровой мельнице. Затем смесь помещают в форму и нагревают при 160° под давлением 140 кг/см² в течение 5 мин. В результате образуется жесткий отвержденный продукт.

259. Приготовление литьевой фенольной смолы [25]

В 1-литровый котелок (для смолы), снабженный мешалкой, холодильником, термометром и вакуумным сифоном для отбора проб, помещают 100 г фенола (1,06 моля), 903 г 37%-ного водного формальдегида (2,5 моля) и 3,0 г 20%-ного водного раствора едкого натра. Реакционную массу перемешивают и нагревают до 70—80° на масляной бане в течение 3 час. Затем смесь концентрируют при давлении 30 мм до тех пор, пока температура в котелке не достигнет 65°. После этого добавляют 6,5 г молочной кислоты и 15 г глицерина. Удаление воды продолжают при остаточном давлении 30 мм до тех пор, пока проба смолы, отобранная с помощью вакуумного сифона, начнет образовывать шарик, который разминается пальцами в воде при 11—13°. Обычно для этого требуется довести температуру в котелке до 85° и выше. Конечный продукт — вязкую жидкость — выливают в горячем состоянии в пробирку или небольшой химический стакан и нагревают при 80° в течение 4—6 дней, получая твердые прозрачные отливки.

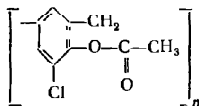
Поскольку формальдегид преимущественно взаимодействует с фенолом в *орто*- и *пара*-положениях, теоретически должны образоваться только линейные высокомолекулярные полимеры в том случае, если у фенола блокировано *орто*- или *пара*-положение. На практике, однако, конденсация идет частично и в *мета*-положение, так что *о*- и *п*-крезолы в конечном счете образуют неплавкий, термореактивный материал, хотя для этого и требуется продолжительное время [21]. Другие *пара*-замещенные фенолы, такие, как *п*-трет-бутилфенол и *п*-фенилфенол, с формальдегидом образуют маслорастворимые поликонденсаты, которые нашли широкое применение в качестве лаков. Были также получены и изучены линейные полимеры на основе формальдегида и *о*- и *п*-хлорфенолов. Однако полученные смолы слишком хрупки.

260. Синтез полимера из *о*-хлорфенола и формальдегида [4]

Раствор 25,71 г (0,20 моля) *o*-хлорфенола, 6,12 г *s*-триоксана (0,204 моля формальдегида), 0,40 г моногидрата *n*-толуолсульфокислоты, 10 мл бис-(2-этоксипропанового) эфира запаивают в толстостенной ампуле и нагревают до 150° в течение 24 час на масляной бане. Запаянная ампула должна быть хорошо защищена на случай ее взрыва. Затем ампулу охлаждают до комнатной температуры и осторожно вскрывают, завернув в полотенце. Смесь выливают в 100 мл ацетона и фильтруют через стеклянный крупнозернистый фильтр. Фильтрат медленно приливают к 3 л дистиллированной воды, содержащей 20 мл концентрированной соляной кислоты, при энергичном перемешивании. Светлый рыжевато-коричневый твердый продукт отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают над пятиокисью фосфора при 60°/0,5 мм в течение 24 час. Логарифмическая приведенная вязкость ~0,4 (0,5%-ный раствор в диметилформамиде при 25°).

Количество высаживаемого полимера составляет около 80% теоретич.; остаток нерастворим в ацетоне. В блоке для определения температуры плавления полимер размягчается при ~90—100°; при 120° и выше разлагается без плавления. На предварительно нагретом горячем бруске полимер плавится в пределах 145—155°, если его помещают на поверхность при этой температуре.

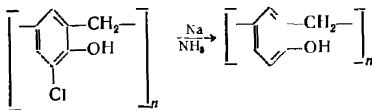
5 г полимера растворяют в 48 мл сухого пиридина и раствор обрабатывают 14 мл уксусного ангидрида. После выдерживания раствора в течение 5 дней при комнатной температуре ацетилированный полимер осаждают, выливая раствор в 1 л дистиллированной воды, содержащей 10 мл концентрированной соляной кислоты.



Ацетат полимера размягчается при температуре ~140° и плавится без разложения в пределах 150—165° на нагретом бруске

Линейный *o*-хлорфенолформальдегидный полимер можно дехлорировать натрием в жидком аммиаке с получением в конечном счете полимера, не содержащего галоида.

261. Дехлорирование *o*-хлорфенолформальдегидного полимера [5]



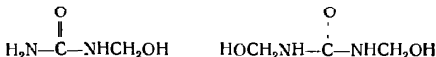
В трехгорлой колбе емкостью 500 мл готовят раствор 7 г натрия в 200 мл жидкого аммиака и охлаждают в смеси сухого льда с метанолом. Колбу снабжают холодильником, охлаждаемым сухим льдом, мешалкой и капельной воронкой. К раствору при перемешивании медленно добавляют 10 г о-хлорфенолформальдегидного полимера, приготовленного, как описано выше, растворенного в 140 г тетрагидрофурана; последний предварительно высушивают перегонкой над натрием. Перемешивание продолжают в течение 24 час, после чего избыток натрия нейтрализуют хлористым аммонием. Реакционную смесь выливают медленно при перемешивании в 10 л смеси льда с водой, содержащей 600 мл концентрированной серной кислоты. Температуру смеси поддерживают ниже 10° С, pH - ниже 4.

Полимер, имеющий рыжеватую окраску, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе. Затем полимер растворяют в 75 мл диметилформамида и медленно приливают к 1 л дистиллированной воды, содержащей 10 мл концентрированной соляной кислоты. Твердый продукт отфильтровывают, тщательно промывают дистиллированной водой и высушивают при 60°/0,5 мм над пятиокисью фосфора в течение 24 час. Содержание хлора должно быть 0,5—0,6%. Остатки хлора удаляют повторением описанной выше процедуры, используя 5 г натрия на 10 г дехлорированного полимера. После такой обработки полимер содержит не более 0,01% хлора. Дехлорированный полимер размягчается при ~120° на предварительно нагретом блоке. Ацетилизированное (см. синтез № 260) размягчается при ~100° и плавится при 120—125°.

Если 0,5 г дехлорированного полимера (обработанного натрием один раз) растворяют в 5 мл диметилформамида и обрабатывают 0,2 г гексаметилентетрамина при кипячении в течение 1 часа, то образуется осадок сшитого полимера. Если в качестве растворителя использовать бис-(2-этоксиптиловый) эфир при кипении, осадок образуется в течение 3 мин. При использовании исходного хлорсодержащего полимера осадка сшитого полимера не образуется ни в одном растворителе вследствие блокирующего эффекта хлора.

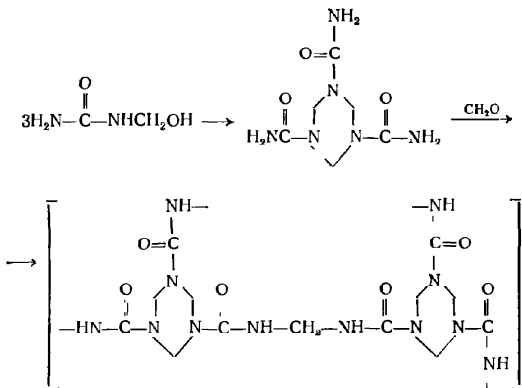
III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА С МОЧЕВИНОЙ И МЕЛАМИНОМ

Формальдегид и мочевина реагируют в щелочных средах с образованием легко разделяющихся моно- и диметилолмочевин [13, 21, 27, 36]:



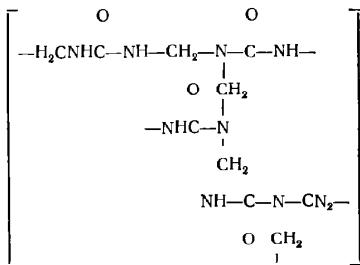
Такие соединения являются промежуточными продуктами при получении сшитых мочевиноформальдегидных

смол. Механизм поликонденсации в данном случае до сих пор точно не выяснен. По предположению Марвела [20] мочевины можно рассматривать как амид аминокислоты. Таким образом, две аминогруппы в мочевины не идентичны между собой — одна из них амидная, другая — аминная. Предполагают, что амидная группа NH_2 реагирует с формальдегидом с образованием метилломочевины, которая тримеризуется с потерей воды. Далее формальдегид реагирует с группами $\text{CO}-\text{NH}_2$ тримера с образованием сшитого продукта. Стехиометрия механизма требует соотношения мочевины : формальдегид, равного 1:1,5, что приблизительно соответствует обычно используемому соотношению при промышленном производстве смол



Однако циклические группировки не обязательны для образования сшитого полимера. Более поздние исследования показали, что ациклическая метилломочевина имеет линейные и разветвленные участки в соответствии с приводимой ниже структурой [11A], при наличии

небольшого количества или при полном отсутствии циклов



Промышленное производство мочевиноформальдегидных смол обычно включает стадию образования растворимых метилольных производных мочевины с основными катализаторами. Этот промежуточный конденсат затем смешивают с различными наполнителями, пигментами и ускорителями. Последние являются или кислыми продуктами, или обладают функциональными группами, способными играть роль кислоты при высоких температурах.

Полученную смесь можно поместить в форму и нагреть для окончательного отверждения, т. е. провести реакцию сшивания [21]. Мочевиноформальдегидные конденсаты используют для пропитки бумаги, что повышает ее прочность в мокром состоянии, для отделки волокон с целью придания устойчивости к сминанию и как покрытие.

262. Синтез мочевиноформальдегидной смолы [33]

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 130 г 37%-ного водного формальдегида (1,6 моля), pH которого доводят до значения 7,5 добавлением 10%-ного раствора едкого натра. Добавляют 60 г (1,0 моль) мочевины и смесь осторожно кипятят при перемешивании в течение 2 час; затем концентрируют до 70%-ного содержания твердого продукта путем отгонки 40 мл воды в вакууме водоструйного насоса,

Образующийся в результате сироп после подкисления уксусной кислотой можно нагревать дальше при 100° в течение нескольких часов вплоть до желатинизации.

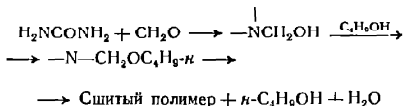
263. Приготовление мочевиноформальдегидного клея [33]

Чтобы приготовить клей для фанеры, 100 г неподкисленного сиропа, приготовленного, как описано выше (синтез № 262), смешивают с 28 г фурфурилового спирта, 16 г древесной муки (80—100 меш), 1 г фосфата кальция и 0,35 г глицероламина, постепенно повышая температуру до 90° в течение 0,5 час. Эту температуру поддерживают в течение 15 мин. а затем смесь медленно охлаждают до комнатной температуры. Полученный клей отверждается при комнатной температуре при смешивании с 2 г хлористого аммония и 3 мл воды. Последние действуют как катализаторы отверждения, обеспечивая возможность хранения клея в течение 6 час. До до-
бавления катализатора клей стабилен в течение нескольких недель.

264. Приготовление пресс-порошка из мочевиноформальдегидной смолы

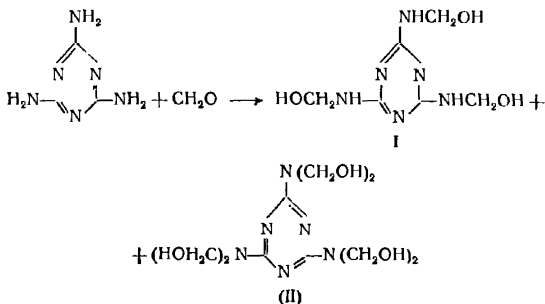
Раствор смолы, приготовленный, как описано в синтезе № 262, можно использовать для приготовления пресс-порошка. 50 г раствора смолы смешивают с 40 г хлопьев α -целлюлозы и 0,5 г стеарата цинка в смесителе для каучука или просто палочкой в металлическом стакане или чашке до образования однородной смеси. Смесь высушивают в воздушной печи с циркуляцией воздуха в течение 2—4 час при 70° и измельчают на механической мельнице или в ступке до порошкообразного состояния. Материал можно прессовать в формах на лабораторном прессе при температуре 145° под давлением 140 кг/см^2 в течение 2—3 мин.

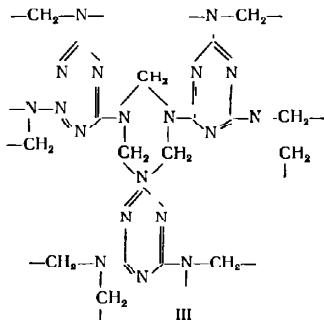
Метилольные группировки растворимого продукта после первой стадии реакции понижают его совместимость с многими неполярными растворителями и маслами. Растворимость в таких растворителях повышается при проведении первой стадии реакции в присутствии спиртов. При этом метилольные группы частично этерифицируются, и растворимость продукта зависит от длины цепи использованного спирта. Например, метанол дает этерифицированные промежуточные продукты, растворимые в воде. Бутанол дает продукт, растворимый в толуоле. Этерификация метилольных групп уменьшает вероятность желатинизации при умеренных температурах.

265. Синтез мочевиноформальдегидной смолы,
модифицированной бутанолом [15]


В 1-литровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, вносят 243 г 37%-ного водного формальдегида (3,0 моля формальдегида) и 4—6 я концентрированного раствора гидроокиси аммония до достижения значения рН 7,5—8,5. Затем добавляют при перемешивании 60 г (1,0 моль) мочевины и смесь нагревают до 100° в течение 1 часа при помощи обогревающей рубашки. Эту температуру поддерживают в течение 0,5 часа. Затем добавляют 148 г (2 моля) *n*-бутанола и следом фосфорную кислоту, взятую в таком количестве, чтобы довести рН до значения 5,5. Реакционную смесь перемешивают и нагревают при 100° в течение 0,5 часа. Смолу обезвоживают нагреванием при 60—70° в вакууме водоструйного насоса (100—200 мм). Горячая смола способна литься, при комнатной температуре становится липкой. Смола растворяется в толуоле и бутаноле с образованием 50—60%-ных растворов. При выливании такого раствора на обогреваемую металлическую или стеклянную поверхность 150° в течение 0,5 час образуется твердое прозрачное покрытие.

Меламин реагирует с формальдегидом почти так же, как и мочевина, образуя *N*-метилольные производные различной степени замещения в зависимости от молярного соотношения реагентов

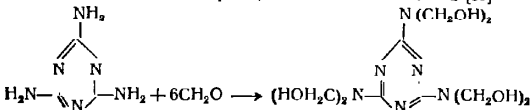




Три- и гексазамещенные метилольные производные (I и II) получают легко и могут быть заполимеризованы в сшитые продукты. Структура конечного продукта, по-видимому, может быть изображена с учетом выделения воды в результате взаимодействия N-метилольных групп и остающихся групп NH. В случае гексаметилолмеламина реакция может происходить за счет межмолекулярной этерификации метилольных групп или отщепления части молекул формальдегида с последующей конденсацией, как и в первом случае.

По аналогии с реакцией между формальдегидом и мочевиной при взаимодействии с меламином можно допустить наличие циклических структур (III). Действительно, вначале реакция приводит к образованию растворимого сиропа, который можно смешать с наполнителями или использовать как таковой для формовки или литья с образованием при дальнейшем нагревании твердых, неплавких и нерастворимых продуктов.

266. Синтез и полимеризация гексаметилолмеламина [39]



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой и холодильником, помещают 37,8 г (0,3 моля) меламина и 193 г 37%-ного водного формальдегида (2,4 моля); смесь подщелачивают до pH 7,5 разбавленным раствором едкого натра и перемешивают при нагревании на водяной бане до полного растворения. Нагревание продолжают еще 10 мин и реакционную массу охлаждают. Выпадает твердый продукт, который отфильтровывают, тщательно промывают спиртом и сушат при 50°. Т. пл. 150°. Прозрачный расплав этого соединения затвердевает при дальнейшем нагревании в светлый, прозрачный, твердый, нерастворимый продукт.

267. Приготовление пресс-порошка из меламинаформальдегидной смолы [39]

В 1-литровый котелок для смолы, снабженный мешалкой и холодильником, загружают 126 г меламина (1,0 моль) и 365 г (4,5 моля) 37%-ного водного нейтрализованного формальдегида. Смесь перемешивают при нагревании до кипения в течение 40 мин. Разбавление взятой пробы раствора равным объемом воды должно дать осадок смолы. Неразбавленный раствор охлаждают до комнатной температуры и 235 г реакционной смеси перемешивают с 50 г хлопьев α -целлюлозы и 0,5 г стеарата цинка на тестомесильной машине или вручную в металлическом стакане или чашке до образования однородной массы. Массу высушивают в циркуляционной воздушной печи при 70—80° в течение 2—4 час. Затем ее размалывают на механической мельнице или растирают в ступке в однородный порошок; при прессовании в форме на лабораторном прессе в течение 2—3 мин при температуре 145° и давлении 140 кг/см² образуется твердый, просвечивающий, нечувствительный к воде материал.

268. Приготовление меламинаформальдегидной литьевой смолы

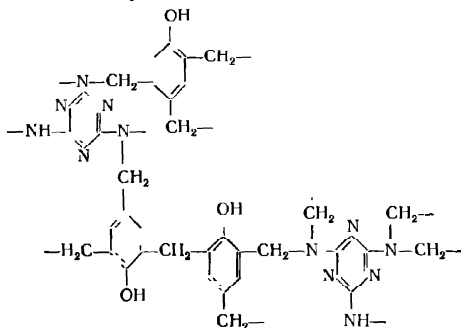
Для конденсации 126 г (1,0 моль) меламина и 243 г (3,0 моля) 37%-ного водного формальдегида используют описанную выше методику. После 40 мин кипячения раствор концентрируют до содержания твердого продукта ~70% отгонкой около 60 мл воды в вакууме водоструйного насоса. В качестве пластифицирующего агента к смоле добавляют 20 г глицерина. Образующийся в результате сиропообразный продукт может быть отвержден в форме или в химическом стакане постепенным нагреванием до 150°. Образуется светлый твердый продукт.

269. Приготовление меламинаформальдегидной смолы, модифицированной *n*-бутанолом [39]

50 г гексаметилолмеламина (полученного, как описано в синтезе № 266) добавляют к 80 г *n*-бутанола и 0,65 г концентрированной соляной кислоты в колбе емкостью 250 мл, соединенной с холодильником. Реакционную смесь нагревают до кипения в течение 15 мин. Получается светлый раствор, который при выпаривании

досуха на поверхности и нагревании при 150° в течение 30 образует твердое светлое покрытие.

Смеси меламина с мочевиной или фенолом могут конденсироваться с формальдегидом. Такие композиции на отдельных участках сетчатой структуры содержат структурные элементы гомополимеров. Строение трехмерной смолы из меламина и фенола с формальдегидом можно представить следующей схемой:



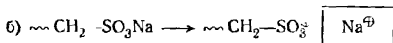
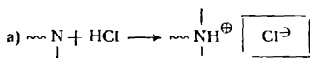
270. Приготовление пресс-порошка из меламинофенолформальдегидной смолы [39]

В котелок (для смолы) емкостью 500 мл с мешалкой, термометром и холодильником загружают 50 г (0,4 моля) меламина, 37,3 г (0,4 моля) фенола и 130 г (1,6 моля) 37%-ного водного формальдегида. Смесь подкисляют уксусной кислотой до pH 5,5—6,5 и нагревают при 95° в течение 30 мин с перемешиванием. Образуются два слоя. К смеси, охлажденной до комнатной температуры, добавляют 60 г хлопьев α -целлюлозы, которые перемешивают до образования однородной массы. Массу высушивают при 60° в вакуум-сушильной печи и размалывают. Нагретая до 150° под давлением смола отверждается в жесткий, неплавкий твердый продукт.

IV. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОДУКТОВ

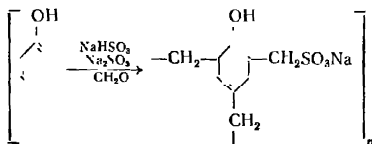
Ионообменные смолы можно приготовить конденсацией формальдегида с фенолом, мочевиной или меламином таким образом, чтобы ввести ионообменные

группы в конечный продукт [18]. Это достигается использованием сореагентов ионного характера, которые включаются в структуру полимера, использованием фенолов с заместителями ионного характера или последующей обработкой смолы, например сульфированием. Ионообменные смолы бывают в основном двух типов: а) смолы, имеющие группы основного характера, способные к обмену анионов, и б) смолы, имеющие кислотные группы, способные к обмену катионов. Типы реакций с обменивающимися ионами, заключенными в квадраты, показаны ниже:



В первом случае в качестве сореагента могут быть использованы различные азотсодержащие вещества, в том числе диэтиламин, гуанидин, 2-аминопиридин, диэтанол-амин и триэтанол-амин. Для введения анионных групп используются бисульфит натрия, *п*-оксibenзолсульфокислота, глицин, аминоэтилсульфоновая кислота и другие соединения. В разбираемых ниже примерах при конденсации фенола с формальдегидом в качестве сореагентов используются бисульфит и сульфит натрия. Это обеспечивает введение групп $\text{—CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ в получаемую смолу.

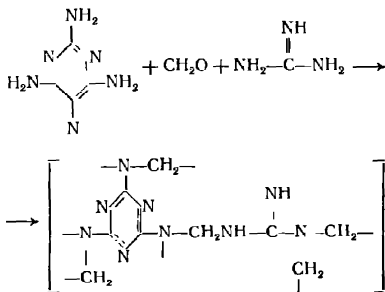
271. Синтез катионообменной смолы из фенола, бисульфита натрия и формальдегида [11]



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 94 г (1,0 моля) фенола, 26 г

и добавляют смесь 98 г (1,0 моль) серной кислоты и 18 г (1,0 моль) воды в течение 1 часа. Смесь перемешивают еще 1 час при 90° и затем добавляют еще 170 мл воды. При температуре раствора около 90—100° добавляют порциями 150 г (5,0 молей) формальдегида. Смесь нагревают около 10 час при 90—100°. Образующуюся черную смолу промывают водой и размалывают до 24—30 меш. Она способна абсорбировать 5% (по весу) кальция, в расчете на окись кальция, из водного раствора CaCl_2 . Когда все группы, способные к обмену, заполняются, смолу можно регенерировать, промывая соляной кислотой.

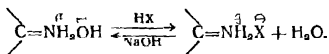
Если в состав меламинаформальдегидной смолы включаются сильные основания, такие, как гуанидии, образующаяся в результате смола способна к обмену анионов за счет групп основного характера, образование которых можно объяснить следующей схемой:



273. Синтез ионообменной смолы из меламина и формальдегида [34]

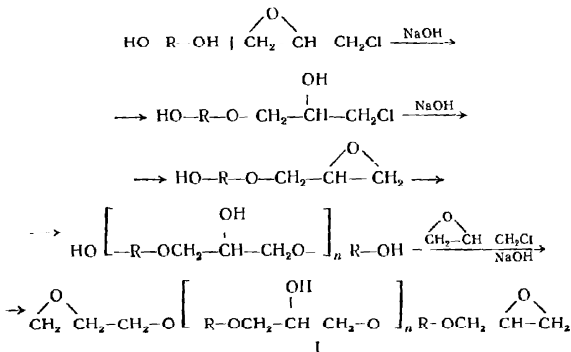
В 1-литровый котелок (для смолы) с холодильником и термометром помещают смесь 126 г (1,0 моль) меламина, 122 г нитрата гуанидина (1,0 моль) и 324 г (4,0 моля) 37%-ного водного формальдегида. pH смеси устанавливают равным 9—10 добавлением 30,5 г карбоната натрия; смесь кипятят 2 часа, затем подкисляют при 80° 30 г концентрированной соляной кислоты, разбавленной 25 мл воды. Сироп почти немедленно желатинизируется в белую плотную массу. Ее разрезают на кусочки размером с горошину и сушат на воздухе в течение ночи при 60—65°. Смола отверждается при 100°

в течение 2 час. Продукт снова измельчают до 24—30 меш и промывают 5%-ным раствором едкого натра. Смола удаляет ионы хлора из кислых растворов и может быть регенерирована обработкой водным раствором едкого натра. Реакция обмена идет по схеме



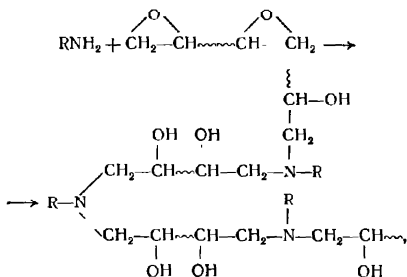
V. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

Эпоксисмолы [19, 26, 27, 35] получают путем конденсации многоатомных спиртов, обычно бис-фенолов, с эпихлоргидрином в присутствии щелочи; в качестве промежуточных продуктов образуются в основном линейные низкомолекулярные полимеры, имеющие концевые эпоксидные группы и боковые гидроксильные группы, что обусловливается избытком эпихлоргидрина. Предполагают, что вначале образуется плавкий форполимер по следующей схеме:



Значение n в приведенной выше формуле может меняться от 0 до 20, и консистенция промежуточных смол

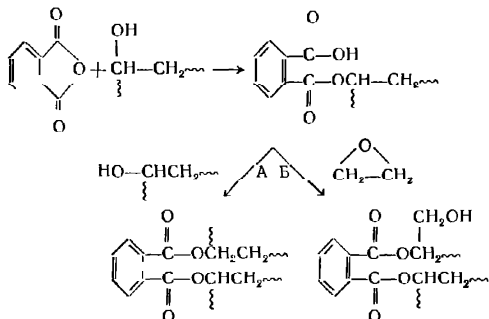
(I) может меняться соответственно от жидких до высокоплавких (150°) твердых продуктов. Окончательное сшивание, приводящее к образованию неплавких нерастворимых твердых продуктов, осуществляется различными путями; обычно они заключаются или в раскрытии циклов концевых эпоксигрупп или в этерификации гидроксильных групп цепи. Среди наиболее широко применяемых сшивающих или отверждающих агентов следует назвать амины, двухосновные кислоты и их ангидриды. Предполагают, что в случае первичных аминов реакции относятся к типу реакций присоединения с миграцией атомов водорода:



где $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-$

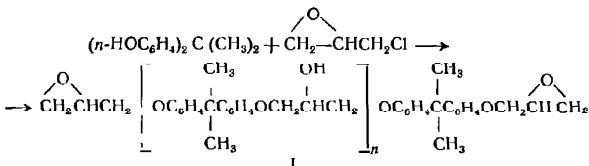
Предполагают, что третичные амины действуют по механизму каталитической полимеризации с раскрытием циклов эпоксигрупп, поскольку в этом случае невозможна простая реакция присоединения соединений R_3N . Вторичные амины в первой стадии вступают в реакцию присоединения, а затем действуют подобно третичным аминам.

Ангидриды двухосновных кислот реагируют вначале с гидроксильными группами цепи. Затем свободная карбоксильная группа может этерифицировать гидроксильную группу другой цепи (А) или может взаимодействовать с концевой эпоксигруппой (Б).



Эпоксисмолы очень стабильны к нагреванию и имеют незначительную тенденцию к сшиванию в отсутствие отверждающего агента. Эпоксисмолу, смешанную с подходящим отверждающим агентом, используют в ее плавком и растворимом состоянии для различных целей (изготовление клеев, поверхностных покрытий, слоистых пластиков, пенопластов и т. д.). Отверждение проводится при нагревании или, что более медленно, при комнатной температуре.

274. Синтез эпоксисмол из 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана (диана) или глицерина и эпихлоргидрина [30, 40]



Смолы, имеющие строение (I), можно получать с различным средним молекулярным весом. Приводимые примеры типичны в смысле условий проведения реакций и свойств получаемых продуктов. Типы смол обозначены буквами для облегчения последующих ссылок.

Смола А (молекулярный вес 370). В 2-литровый котелок (для смолы), снабженный мешалкой, термометром, холодильником и капельной воронкой, помещают смесь 228 г (1 моль) диана, 925 г (10 молей) эпихлоргидрина и 5 мл воды. Порциями добавляют 82 г (2,05 моля) твердого едкого натра. Вначале добавляют 13 г основания и смесь нагревают при перемешивании. Нагревание прекращают, когда температура достигает 80°, и обогревательную рубашку заменяют баней с ледяной водой, чтобы температура не превышала 100°. Когда температура смеси упадет до 95°, добавляют следующие 13 г щелочи. Регулирование температуры осуществляется, как описано выше. Остаток едкого натра добавляют порциями по 13—14 г; в конце охлаждение не требуется. Как только затихнет экзотермическая реакция, избыток эпихлоргидрина отгоняют в вакууме (около 50 мм) при температуре жидкости не выше 150°. Остаток охлаждают до 70° и добавляют 50 мл бензола для осаждения присутствующей соли. Соль отделяют вакуумным фильтрованием и промывают 50 мл бензола.

Бензольные растворы собирают и отгоняют бензол. Когда температура жидкости достигает 125°, включают вакуум (около 25 мм) и отгонку продолжают до достижения температуры жидкости 170°. Полученная в результате прозрачная высоковязкая жидкая эпоксисмола имеет средний молекулярный вес ~370 (определенные эбулиоскопическим методом в дихлорэтаноле). Температура размягчения около 9° (определение по ртутному методу Дюрана, см. гл. 2).

Содержание эпоксидных групп определяют кипячением 1 г смолы в течение 20 мин с 25 мл стандартного раствора, приготовленного из 16 мл концентрированной соляной кислоты, разбавленной до 1 л пиридином. После охлаждения избыток соляной кислоты оттитровывают 1,0 н. раствором едкого натра в метаноле с фенолфталеином в качестве индикатора. Одна молекула соляной кислоты считается эквивалентной одной эпоксигруппе. В смоле, приготовленной, как указано выше, содержание эпоксигрупп на 100 г составляет ~0,5, что соответствует 1,85 эпоксигрупп на молекулу с молекулярным весом 370. Следовательно, эпоксидный эквивалентный вес (число грамм смолы, содержащей 1 г-моль эпоксида) равен 200. Принимают, что содержание эпоксида равно числу эпоксигрупп на каждые 100 г смолы.

Эпоксидный эквивалентный вес равен числу граммов смолы на эпоксигруппу или 0,01 содержания эпоксида.

Таким образом, смола А соответствует эпоксидному продукту I, имеющему $n = 0$; рассчитанный молекулярный вес 340, эпоксидная функциональность 2, эпоксидный эквивалентный вес 170. При тщательном проведении эксперимента в смолах, полученных из диолов, число эпоксигрупп должно быть между 1 и 2 на молекулу.

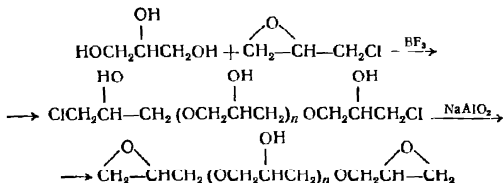
Смола Б (молекулярный вес 900). В 1-литровый котелок (для смолы), подготовленный к процессу так же, как в случае синтеза смолы А, и имеющий дополнительное устройство для сифона, помещают 228 г (1 моль) диана, 75 г (1,88 моля) едкого натра в виде 10%-ного водного раствора и смесь нагревают до 45°. Затем при перемешивании быстро добавляют 145 г (1,57 моля) эпихлоргидрина.

Смесь нагревают до 95° , и эту температуру поддерживают в течение 80 мин, в результате чего смесь разделяется на два слоя. Водный слой декантируют с помощью сифона. Нижний слой, похожий на патоку, промывают горячей водой с перемешиванием до нейтральной реакции промывных вод (на лакмус). Смолу извлекают в горячем состоянии и высушивают в сушильном шкафу при 130° . Твердый продукт имеет точку размягчения (по ртутному методу Дюрана) около 69° и молекулярный вес (определение эбулиоскопическим методом в дихлорэтаноле) около 900. Содержание эпоксида на 100 г приблизительно 0,2, следовательно, эпоксидная функциональность составляет 1,8 эпоксидных групп на молекулу. Эпоксидный эквивалентный вес 500. Смоле соответствует примерно формула I, где $n = 2$; рассчитанный молекулярный вес 908.

Смола В (молекулярный вес 1400). Метод синтеза этой смолы аналогичен методу получения смолы Б, но берут 54,8 г (1,37 моля) едкого натра (10%-ный раствор) и 113 г (1,22 моля) эпихлоргидрина. Смола В — хрупкое твердое вещество с температурой размягчения (по ртутному методу Дюрана) около 98° и молекулярным весом примерно 1400 (определение эбулиоскопическим методом в дихлорэтаноле). Содержание эпоксида на 100 г приблизительно 0,1. Таким образом, имеется 1,44 эпоксидных группы на молекулу, и эпоксидный эквивалентный вес равен 970. Смоле соответствует приблизительно формула I, где $n = 3,7$.

Смола Г (молекулярный вес 2900). 100 г смолы В (0,071 моля), содержащие 0,103 моля эпоксигрупп, нагревают при перемешивании до 150° на масляной бане в химическом стакане емкостью 250 мл. Затем добавляют 5 г (0,022 моля) диана и смесь нагревают до 200° в течение 2 час. Образующаяся в результате смола имеет температуру размягчения около 130° (по ртутному методу Дюрана) и молекулярный вес примерно 2900. На 100 г приходится приблизительно 0,05 эпоксигруппы, следовательно, 1,45 эпоксигруппы на молекулу, и эпоксидный эквивалентный вес 2000. Смоле приблизительно соответствует формула I, где $n = 9$.

Смола Д (из глицерина) (молекулярный вес 324). Эту смолу получают из глицерина и эпихлоргидрина в присутствии кислого катализатора. Основная реакция может быть представлена следующей схемой.



Эпоксисмолы, полученные на основе глицерина, имеют 2—3 эпоксигруппы на молекулу в зависимости от избытка взятого эпихлоргидрина.

В 2-литровый котелок (для смолы) с мешалкой и холодильником помещают 276 г глицерина (3 моля) и 828 г (9 молей) эпихлоргидрина. К этой смеси при перемешивании добавляют 10 г эфирного раствора эфирата трехфтористого бора, содержащего около 0,5 г трехфтористого бора. Температуру поддерживают в интервале 50—75° в течение 3 час путем периодического охлаждения льдом.

Около 370 г образующегося вязкого жидкого конденсата растворяют в 900 мл диоксана в 2-литровом котелке, снабженном мешалкой и холодильником. Добавляют 300 г алюмината натрия, и смесь нагревают до кипения при перемешивании в течение 9 час. После охлаждения до комнатной температуры твердые вещества отфильтровывают, а фильтрат возвращают в 2-литровый котелок и концентрируют отгонкой растворителя и других летучих веществ, нагревая смесь до 205° при остаточном давлении 20 мм. Получаемая эпоксисмола — бледно-желтая вязкая жидкость с молекулярным весом около 324 (определение эбулиоскопическим методом в диоксане). Содержание эпоксидов на 100 г около 0,67, следовательно, приходится 2,18 эпоксигруппы на молекулу, и эпоксидный эквивалентный вес 150.

275. Отверждение эпоксидных смол

Выбор метода отверждения эпоксидных смол определяется рядом факторов. Назначение смолы (в качестве литевых или заливочных материалов, в качестве поверхностных покрытий или клеев и т. д.) накладывает определенные ограничения на температуру и продолжительность отверждения. Влияние отверждающих агентов на цвет и стабильность получаемого продукта к повышенной температуре, свету или влаге также имеет большое значение. Кроме того, прочность и твердость конечного продукта часто зависят от типа отверждающего агента и его количества. Приводимые примеры демонстрируют лишь некоторые типы отверждающих агентов, использованных для отверждения эпоксидов, и только некоторые из вариантов техники отверждения. Смолы, используемые в разбираемых примерах, относятся к описанным выше типам.

А. Отверждение третичным амином [22, 29] Эпоксисмолу, применяемую в качестве клея, получают смешением 34 г смолы А, 12 г смолы Д и 4 мл ацетонитрила. К смеси добавляют 7 г триэтиламина. Образующуюся в результате смесь наносят на склеиваемые поверхности, которые затем соединяются под давлением. Отверждение успешно протекает при 75—80°, через 6 дисй схватывание полностью заканчивается. Если к указанной композиции добавить при тщательном перемешивании 40 г порошкообразного доксита (окись алюминия, содержащая 17% окиси железа), этим клеем можно склеивать как слоистые блоки и панели из фенольных смол, так и листы алюминия.

Поверхностные покрытия получают из раствора 10 г смолы В и 1 г бензилдиметиламина в смеси ксилола и ацетата метилцелозоля, взятых по 5 мл. Раствор выливают на стеклянную пластинку. Растворитель испаряется на воздухе, и пластинку нагревают при 100° в течение 0,5 часа. В результате образуется твердое поверхностное покрытие.

Б. Отверждение вторичным амином [30]. К 142 г диэтиламина в 1-литровом котелке (для смолы), снабженном мешалкой, холодильником и термометром, добавляют раствор 125 г смолы А в 125 г диоксана при перемешивании. Происходит экзотермическая реакция с небольшим тепловым эффектом. Смесь нагревают до кипения (55—60°) в течение 3 час. Образующуюся массу выливают в 750 мл воды в 2-литровый химический стакан и выделяющийся липкий продукт промывают повторно водой при перемешивании с декантацией до полного удаления избытка амина и диоксана. Смолу растворяют в 500 мл диэтилового эфира и раствор экстрагируют водой порциями по 500 мл до тех пор, пока промывные воды не обнаружат нейтральную реакцию на лакмус. Эфирный раствор высушивают над осушителем и эфир удаляют отгонкой на водяной бане. Продукт (около 92 г) — очень вязкая при комнатной температуре жидкость, которая становится подвижной при 60°.

Смола растворима в метилэтилкетоне и хлороформе. Большое количество взятого в реакцию диэтиламина обеспечивает взаимодействие амина с эпоксигруппами в соотношении 1:1, и следовательно, сшивание становится невозможным. Если же смешать 50 г смолы А с 2,5 г диметиламина и выдержать 60 час при комнатной температуре, а затем 24 часа при 65°, получается твердый нерастворимый продукт. В этом случае каждая аминогруппа катализирует полимеризацию нескольких эпоксигрупп, что и приводит к сшиванию. Если 50 г смолы А смешать с 7,5 г растворимой смолы, приготовленной с избытком диэтиламина, смесь будет отверждаться в жесткий, светлый, твердый продукт в течение 1—2 час при 60°. Связанные аминогруппы смолы А, модифицированной вторичным амином, обеспечивают сшивание смеси за счет взаимодействия с эпоксидными группами свежей порции смолы А.

В. Отверждение кислотой [2]. В эрленмейеровской колбе емкостью 50 мл растворяют 10 г смолы В в 12 мл этилкетона и добавляют 1 г дигидрата щавелевой кислоты. Смесь осторожно нагревают на паровой бане, чтобы облегчить растворение кислоты. Раствор выливают на стеклянную пластинку, разравнивают ножом и дают испариться растворителю при комнатной температуре. Затем пластинку нагревают при 150° в течение 30—60 мин и получают отвержденное покрытие значительной твердости.

Г. Отверждение ангидридом кислоты [8, 12]. 50 г смолы Б помещают в высокий химический стакан емкостью 200 мл, погруженный в масляную баню. Смолу нагревают до 120° и добавляют 15 г расплавленного фталевого ангидрида при перемешивании. Часть фталевого ангидрида выпадает при охлаждении смолы до 60°, но растворяется при повторном нагревании. Стакан покрывают стек-

том и смесь смолы с фталевым ангидридом выдерживают при 120° в течение 1 часа, после чего смола еще сохраняет способность растворяться в ацетоне и хлороформе. Нагревание при 170—180° в течение 1—2 час приводит к окончательному отверждению; получается светлая, твердая, нерастворимая смола.

Если к реакционной смеси добавить 0,5 г N,N-диметиланилина вместе с фталевым ангидридом или немедленно после его загрузки, смола будет отверждаться в течение 1 часа при 120°. Третичные амины действуют как ускорители отверждения эпокси-смола ангидридами кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bjorkstein Research Laboratories, Inc. Polyesters and Their Applications, Reinhold, New York, 1956.
2. Bradley T. F., пат. США 2500449, March 14, 1950.
3. Burk R. E., Thompson H. E., Weith A. J., Williams I., Polymerization, Reinhold, New York, 1937.
4. Burke W. J., Ruefman S. H., J. Polym. Sci., 32, 221 (1958).
5. Burke W. J., Ruefman S. H., Higginboltom H. P., Linear Phenol-Formaldehyde Polymers, ASTIA Report AD 202, 138, August, 1958; J. Polym. Sci., 38, 513 (1959).
6. Carlston E. F., Johnson G. B., Lum F. G., Huggins D. G., Park K. T., Ind. Eng. Chem., 51, 253 (1959).
7. Carswell T. S., Phenoplasts: Their Structure, Properties, and Chemical Technology, Interscience Publishers, New York, 1947.
8. Castan P., пат. США 2324483, July 20, 1943.
9. Composition and Utilization of Polyesters, National Aniline Division, Allied Chemical and Dye Corporation (1954).
10. Dawson E. S., пат. США 1888849, November 22, 1932.
11. Day H. M., пат. США 2477328, July 26, 1949.
- 11A. de Jong J. I., de Jonge J., Rec. trav. chim., 72, 1027 (1953).
12. Dearborn E. C., Fuoss R. M., MacKenzie A. K., Shepherd R. G., Ind. Eng. Chem., 45, 2715 (1953).
13. Ellis C., The Chemistry of Synthetic Resins, Reinhold, New York, 1935.
14. Ellis C., пат. США 2195362, March 26, 1940.
15. Hodgins T. S., Hovey A. G., пат. США 2226518, December 24, 1940.
16. Houwink R., ed., Elastomers and Plastomers, Elsevier, New York, 1949.
17. Kienle R. H., Van der Meulen P. A., Pelke F. E., I. Am. Chem. Soc., 61, 2258 (1939).

18. Kunin R., Ion Exchange Resins, 2nd ed., Wiley, New York, 1958.
19. Lee H., Neville K., Epoxy Resins: Their Applications and Technology, McGraw-Hill, New York, 1957.
20. Marvel C. S., Elliot J. R., Boettner F. E., Yuska II., J. Am Chem. Soc. 68, 1681 (1946).
21. Morrell R. S., ed., Langton H. M., ed., 3d ed., Synthetic Resins and Allied Plastics, Oxford University Press, London, 1951.
22. Newey H. A., Shokal E. C., пат. США 2553718, May 22, 1951.
23. Office of Tech. Serv. U. S. Dept. of Commerce, Washington, D. C. (1945) (P. B. Report 25642).
24. Ott E., Spurlin H. M., Grafflin M. W., Cellulose and Cellulose Derivatives, 2nd ed, Interscience Publishers, New York (1954).
25. Pantke O., пат. США 1909786, May 16, 1933.
26. Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. XLII, Society of Chemical Industry, London (1957), p. 462.
27. Schilddknecht C. E., ed Polymer Processes, Interscience Publishers, New York, 1956.
28. Schlack W., ed., A Manual of Plastics and Resins, Chemical Publishing, Brooklyn, 1950.
29. Shokal E. C., Mueller A. C., пат. США 2548447, April 10, 1951.
30. Shokal E. C., Newey H. A., Bradley T. F., пат. США 2643239, June 23, 1953.
31. Simonds H. R., Weith A. J., Bigelow M. H., Handbook of Plastics, D. Van Nostrand, New York, 1949.
32. Simonds H. R., A Concise Guide to Plastics, Reinhold, New York, 1957.
33. Simons W. G., пат. США 2518388, August 8, 1950.
34. Swain R. C., пат. США 2285750, June 9, 1942.
35. Technical Bulletins on epoxy resins, Shell Chemical Corp.
36. Vale C. P., Aminoplastics, Cleaver-Hume Press, London, 1950.
37. Wasseneger H., Jaeger K., пат. США 2204539, June 11, 1940.
38. Weith G. S., пат. США 2475371, July 12, 1949.
39. Widmer G., Fisch W., пат. США 2328592, September 7, 1943.
40. Wiles Q. T., Elam D. W., пат. США 2681901, June 22, 1954.
41. Брит. пат. 359365, October 22, 1931; Брит. пат. 316914, August 6, 1929.

УКАЗАТЕЛЬ ИНИЦИАТОРОВ

Анионные катализаторы или основания 113, 240—246, 265—266, 269—273, 287—290, 293—294, 301, 315 и сл. 326—328, 334—335, 352—355, 358—360, 365—367, 370 371, 373—375.

Катионные катализаторы или кислоты 233, 233 - 239, 272—273, 303—305, 308—310, 313—315, 325—326, 330 - 332, 338, 353—356, 363, 366—367, 372—375

Координационные катализаторы 222—223, 250—255, 261—262, 298—299.

Свободные радикалы 158, 198—206, 208, 209, 212, 213, 220—224, 226—230, 232—233, 257—258, 259—262, 266—268, 270—275, 324—325, 332—333, 339—340, 345—366, 349, 351.

УКАЗАТЕЛЬ МЕТОДОВ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

В блоке 169—170, 198—200, 204—205, 225—229, 232, 240—241, 255—256, 257—258, 261—262, 270—271, 272—273, 274—275, 276 277, 287—290, 295—296, 297—298, 298—299, 301, 303—304, 309, 310, 315, 318—319, 325—326, 344—346, 348—350, 353—354, 361, 363, 365—366, 367—368, 373—375

В растворе 201, 205—206, 211—212, 220—221, 229—223, 229, 234, 236—239, 240—246, 250—255, 260—263, 265, 266, 269—270, 270—271, 272—273, 276—277, 292—294, 296, 304—305, 308, 313 314, 325—328, 330—331, 331—332, 334—335, 336, 338—340, 352—356, 359—360, 361, 363, 365—366

В расплаве 81—82, 88—90, 92, 94, 96—98, 99—102, 112—114, 116—117, 121—123, 125—126, 138—139, 142—143, 144—146, 147—148, 153—158, 164—166, 173—174, 175—176, 178, 344—346, 347—350, 372—373

В суспензии 161—162, 202, 205—206, 208, 213, 225—226, 228

В твердом состоянии 83—84, 125, 146—147

В эмульсии 158—159, 201—205, 209—210, 213, 220—221, 229, 230, 257, 257—258, 266, 267, 274—275

Между двумя фазами 104 109, 109—111, 134—135, 148—149, 151

УКАЗАТЕЛЬ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ГРУППАМ)

Альдегиды и кетоны, в реакциях с группами:

—CONH₂ 359—361

>C=O 325—326

>NH 361—364, 368

—CN 338

>H 350, 355—356, 364

Амины, в реакциях с группами:

—CO₂H 81, 87—89, 92, 94, 96—99, 101, 114, 117, 125

—COCl 103—104, 106—109, 111, 127, 136

—SO₂Cl 111

—NCO 118, 120, 129

—CONH₂ 122

—CO₂R 90, 94, 122

C=O 361—364, 368

Амиды, в реакциях с группами:

>NH 122

C=C 113—114

>C=O 359—361

Винильные соединения, в реакциях с группами:

—C=C 323, 332, 333, 344, 347, 348

—CONH₂ 113, 114

—SH 158

Гидразиды, в реакциях с группами:

—NCO 130

Гидроксилсодержащие соединения, в реакциях с группами:

—CO₂H 147, 148, 156, 157, 158, 170

—NCO 138—140, 155—156

CO₂R 142—147

—OH 179

>CH 339—340

—COCl 103—104, 106—109, 111, 127, 135, 136

Изоцианаты, в реакциях с группами:

>NH 120, 128, 129

—CO₂H 112, 128

—NCO 328

—CONHNH₂ 130

NH₂NH₂ 129

=NOH 131

—OH 138—140, 155—156

Карбоновые кислоты, в реакциях с группами:

>NH 81, 87—89, 92, 94, 96—99, 101, 114, 117, 125

—CO₂H 173—174, 175—176

—CO₂R 94, 156—158

ΛH₂—NH₂ 117

—OH 142—148, 165—166, 168—169, 347—350

Меркаптаны, в реакциях с группами:

—C=C— 158

—X 159—162

Нитрилы, в реакциях с группами:

C=O 338

Оксимы, в реакциях с группами:

—NCO 132—133

Силапопы, в реакциях с группами:

—X 316—317

|

SiOH 164

|

Сложные эфиры, в реакциях с группами:

>NH 123

—CO₂H 156—158

—OH 142, 144—145

Хлорангидриды кислот, в реакциях с группами:

>NH 103—104, 106—109, 111, 127, 135, 136

—OH 148, 151—157

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Адипиновая кислота 75, 80, 81, 166, 172
 - дихлорангидрид 150, 151
- Адипонитрил 338
- Азелановая кислота 98
 - динитрил 98
- Акриламид 114
 - полимеризация, характеристика 220
 - сополимеризация 256
- Акрилонитрил 121, 208
 - полимеризация 209
 - сополимеризация 257
 - термическая конденсация, анионная полимеризация 210
 - характеристика 245, 267
- Акриловая кислота
 - ангидрид 324
 - характеристика 219
 - хлорангидрид 193
 - полимеризация 220
 - сополимеризация 256
- β -Аланин 114
- Акролеин
 - характеристика 224
- Алкилфталдинсульфоновая кислота 162
- «Альфоновые» катализаторы
 - характеристика, приготовление 264
- Алюмогидрид лития 248
- Амилметакрилат
 - полимеризация 227

- Амилнатрий — изопропилнатрий как катализатор 264
- Амилнатрий как катализатор 264
- α -Аминоизомасляная кислота 293
- ϵ -Аминокапроновая кислота 75
- 5-Аминопентанол 137
- γ -Аминопропанол 122
- 11-Аминоундекановая кислота 90
 - синтез 89
- Ангидрид смешанный из 1,3-бис-(*n*-карбоксифенокси) пропана и уксусной кислоты 175, 176
- Ангидридосульфит α -оксимасляной кислоты
 - полимеризация 295
 - синтез 295
 - характеристика 294
- Аценафтилен
 - полимеризация 237
 - характеристика 236

Б

- 4-Бензилоксазолил-2, 5-дион
 - синтез 292
- 4-Бензил-*D*, *L*-оксазолил-2,5-дион 294
 - сополимеризация 293
- Бензойная кислота 128
- m*-Бензолдисульфокислота 110
- m*-Бензолдисульфохлорид
 - синтез 110

- 3,3-бис-(Бромметил)-оксетан
полимеризация 308
- Бифенилизоцианат 131
- 11-Бромкарбоновая кислота 89
- 11-Броминдескановая кислота 89
- Бутадиен
полимеризация 265, 266
сополимеризация 267
характеристика 263
- Бутадиенстирольный каучук
(GR-S), синтез 267
- Бутилвинилсульфон, характеристика 224
- n-Бутилизоцианат, полимеризация 328
- n-Бутиллитий как катализатор 270
- n-Бутилметакрилат, полимеризация 226
- γ-Бутиролактam, полимеризация 290

В

- Винилазид, характеристика 224
- Винилацетат
полимеризация 212—213
сополимеризация 256, 258
- Винилацетилен, полимеризация 274
- Винилиденхлорид
полимеризация 230
сополимеризация 257, 258
характеристика 230
- Виниленкарбонат
полимеризация 232
синтез 232
характеристика 231
- Винилиденцианид
синтез 259
сополимеризация 259, 260
характеристика 259
- Винилизобутиловый эфир
полимеризация 238
характеристика 239
- Винилизоцианат, характеристика 224
- N-Винилкарбазол, характеристика, полимеризация 236

- Виниловый эфир бензойной кислоты, сополимеризация 260
- Винилпиридин, сополимеризация 256
- N-Винилпирролидон, характеристика, полимеризация 222
- Винилсульфоновая кислота, характеристика 224
- Винилсульфонилфторид, характеристика 224
- Винилсульфонилхлорид, характеристика 224
- Винилтриэтоксисилан, характеристика 224
- Винилхлорид, сополимеризация 258

Г

- Гексаметилен-бис-иминоацетонитрил 91
- Гексаметилен-бис-иминоуксусная кислота 90, 92
синтез 91
- Гексаметилен-бис-(этилуретан) 123
- Гексаметилендиамин 75, 80, 81, 87, 91, 94, 105, 110, 123, 127
- Гексаметилендиаминадипинат (соль АГ) 18, 20, 82
синтез 81
- Гексаметилендинизоцианат 138, 139
- Гексаметилендисулфоксан, характеристика 314
- Гексаметилендитиол 159, 160
- Гексаметилентетрамин как катализатор 352
- Гексаметиленмеламин, синтез, полимеризация 362
- Гексен-1, сополимеризация 262
- Гидразин 129, 130
- Гидразингидрат 116, 129, 130
- Гидроксиламин солянокислый 132
- Гидрохинон 156
- Гликолевая кислота 145, 298
- Гликолид
полимеризация 299
синтез 298

Гликольдиметакрилат, полимеризация 227
 Глифталевая смола
 синтез 347
 характеристика 346
 Глицерин
 конденсация 348
 пластификатор 216
 этерификация 347
 Глутаровая кислота 172

Д

Двуокись серы, сополимеризация 261
 Декагидронафталин 249, 252
 Декаметилендиамин 96, 99, 118, 119, 125
 синтез 95
 Декаметилендиаминтиокарбамат 124
 синтез 125
 Декаметилендиизоцианат 112, 119
 синтез 118
 Децен 248
 Диазогексан, синтез, сополимеризация 331
 Диазодекан
 синтез 330
 сополимеризация 331
 Диазометан
 полимеризация 330
 сополимеризация 331
 2,6-Диалкил-4-галогидрофенол, характеристика 339
 N, N'-Диалкилдиамин 88
 3, 3'-Диаминобензидин 115
 4, 4'-Диаминодифениловый эфир 120
 Ди-(γ-аминопропиловый эфир) 122
 синтез 121
 Дианизидиндиизоцианат 130
 Дибутилоксалат 96
 N, N'-Диизобутилгексаметилендиамин, синтез 87
 Диметилтерефталат 142, 143
 Диметилгексагидротерефталат 143
 Диметилгидротерсилан 163
 гидролиз 316

4,4-Диметилорсазолил-2,5-дион синтез 292
 сополимеризация 293
 Диметилсебацат 144, 145
 Диметилфталат 176
 Ди-н-бутилмалоновая кислота 93
 хлорагидрид 94
 транс-2,5-Диметилпиперазин 106
 Диметилсульфоксид 128, 129, 130, 131, 132
 Динитрил азонизомасляной кислоты 201, 206, 220, 225, 226, 227
 Диоксим циклогександиона-1,4 синтез 131
 Диоктилсульфосукцинат натрия 215
 Дифенилендиизоцианат 132
 Дифенилди-н-бутилмалонат, синтез 93
 Дифенилолпропан 149, 152
 2,3-Дихлорбутадиеп
 полимеризация 276, 277
 синтез 276
 характеристика 263
 2,2-Дихлорметил-3-хлорпропанол-1, синтез 306
 Дихлорпропан 175
 Дихлоругольный эфир этиленгликоля 135
 синтез 134
 Ди-(β-цианоэтиловый) эфир, синтез 121
 Ди-2-этилбутират триэтиленгликоля как пластификатор 218
 Диэтилолтерефталат 124, 141
 N, N'-диэтилэтилендиамин 108, 109
 Додецилмочевина 330
 Додецилсульфат натрия 213

И

Изобутилен
 полимеризация 236
 сополимеризация 261, 273
 характеристика 235
 L-4-изобутилоксазолил-2,5-дион, синтез 291

- D, L*-4-изобутилоксазол-2, 5-дион, сополимеризация 294
 Изомасляный альдегид 87
 Изопрен
 полимеризация 270—271
 сополимеризация 272—273
 характеристика 263, 269
 Изопропенилтолуол, сополимеризация 257
 Изопрен (2-метилбутадиен) 187
 Изофталевая кислота
 дигидразид, синтез 130
 диметиловый эфир 130
 дихлорангидрид 130, 134
бис-Иминоацетонитрил 91
 3, 3-*бис*-(Иодметил)-оксетан
 полимеризация 308
 синтез 307
 Ионообменные смолы, характеристика 364
 Ионообменные смолы из мет-
 амина и формальдегида,
 синтез 367

К

- ϵ -Капролактam 80
 полимеризация 287—289
 Карбонат стронция как катали-
 затор, синтез 301
 1, 3-*бис*(*n*-Карбоксифенокс)про-
 пан 175
 Катнонообменные смолы 365
 из фенола, бисульфита натрия
 и формальдегида, синтез 365
 из фенолсульфокислоты и фор-
 мальдегида, синтез 366
 Каучук натуральный 48

М

- Маленовый ангидрид 217, 218
 Малоновая кислота 172
 Меламин 362
 характеристика 357, 361
 Меламиноформальдегидная смо-
 ла 70
 приготовление пресс-порошка,
 литьевой смолы, модифика-
 ция 363

- Меламинофенолформальдегид-
 ная смола
 приготовление пресс-порошка
 364
 Метакриловая кислота 226
 Метакрилонитрил
 полимеризация 241
 характеристика 227
 Метилакрилат, полимеризация 221
 2-Метилбутадиен, характеристика
 263
 3-Метилбутен-1, полимеризация
 254
 Метилвинилкетон, характеристика,
 полимеризация 223
 4-Метилгексен-1, полимеризация
 254
 Метил- α , β -дихлорпропионат 228
 Метил-*бис*-(4-фениленизоциа-
 нат) 128, 129, 131, 140, 167,
 169
 Метилмегаакрилат 225
 сополимеризация, 256
 характеристика, полимериза-
 ция 226
 4-Метилпентанон-2 140
 4-Метилпентен-1, сополимериза-
 ция 262
 α -Метилстирол 234
 полимеризация 240
 характеристика 240
 Метил- α -хлоракилат 228
n-Метоксибензилизоцианат, поли-
 меризация 328
 Монокальциевая соль ортофосфор-
 ной кислоты 176
 Мочевина 358
 характеристика 357
 Мочевиноформальдегидная смо-
 ла 70
 модификация 361
 приготовление клея 360
 — пресс-порошка 360
 синтез 359
 характеристика 358—359

Н

- Найлон-1, характеристика 327
 Найлон-16, синтез 338
 Найлон-3 113, 114

- Найлон-4 113
получение 290
- Найлон-6 80, 113
получение 287
- Найлон-66 80, 84—88, 97, 104, 118
- N-метоксиметилированный,
синтез 84
- полиоксэтилированный, синтез 86
- синтез 81
- Найлон-410 80
- Найлон-610 86, 87
синтез 104
- Натрийбензофенон как катализатор, получение 242
- Натрийлаурилсульфат 201
- Натрийкапролактан 289
- Натрийчафталин
как катализатор, получение 242—243
характеристика 244
- Неопрен (полимер 2-хлорбутадисна) 188
- Нитрил малеиновой кислоты, характеристика 232
- Нитрил α -метакриловой кислоты, полимеризация, характеристика 271
- Нитрил α, α, β -трихлорпропионовой кислоты, синтез 229
- Нитрильный каучук, синтез 268
- Нитроэтилен, характеристика 224
- Новолак
приготовление пресс-порошка, литье 354
синтез 354
характеристика 352
- Нонаметилендиамин, синтез 98
- Норбориитен
полимеризация 336
характеристика 335

О

- Оксетан, характеристика 299
- ω -Оксивалеральдегид 136, 137
- Оксикислота, синтез 147
- Оксран, характеристика 299
- Октаметилциклотетрасилоксан, конденсация 313

- Олеат аммония как эмульгатор 202
- Олеат натрия как эмульгатор 202
- Орлон, характеристика 210

П

- Параформальдегид 84
пиролиз 326
характеристика 325
- Пенополистирол, получение 203
- Пиперазин 134, 135
- Пиромеллитовая кислота 98
ангидрид 98
диангидрид 99, 144
- Полиакриламидоксим 211
- Полиакрилангидрид, синтез 324
- Полиакриловая кислота 113
эмульгатор 202
- Полиакрилонитрил 69, 227
модификация 211
характеристика 210
- Поли- β -аланин (найлон-3), синтез 113
- Полиалкилсульфид, синтез 160
- Полиамид-1 337
- Полиамид-10-1 118
- Полиамид из 11-аминоундскаановой кислоты 89
- Полиамид из бис-(3-аминопропилового) эфира, пентаметилендиамина и адипиновой кислоты 100
- Полиамид из гексаметилендиамина, тетраметилендиамина, адипиновой и себацтиновой кислот 100
синтез 101
- Полиамид из дихлорангидрида терефталевой кислоты и диэтилэтилендиамина, синтез 109
- Полиамид-66 (N,N'-метоксиметилированный) 84
- Полиамид (N,N'-оксэтилированный) 85—86
- Полиамид-1010 (из себацтиновой кислоты и декаметиленизопнаната), синтез 112
- Полиамид из транс-2,5-диметилпиперазина и дихлорангид-

- рида фтатевой кислоты, синтез 106
- Полиамид из этилендиамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты, синтез 107
- Полиамидоуретаны 103
- Полиаминотриазол из дигидразида себаценовой кислоты, синтез 117
- Полиангидрид из 1,3-бис(*n*-карбосифеноксипропана, синтез 176
- Полиангидрид фосфорной кислоты 176
- Полиангидриды 76
- Поли-*o*-ацилосим 131
- Полибензимидазол из 3,3'-диаминобензидина и себаценовой кислоты 114
- Полибутадиев, характеристика 266
- Поливинилацетат 48, 69
гидролиз 214
характеристика 213
- Поливинилбутираль
получение 217, 218
применение 218
- Поливинилбутират, получение 216
- Поливинилизобутиловый эфир, характеристика 239
- Поливиниловый спирт 48, 69
получение 214
получение пленок и волокон 214—217
характеристика 215
- Поливинилхлорид 69
восстановление 207—208
дегалогенирование 208
полимеризация 204—206
- Полигексаметиленадипинамид 48, 79—81, 88
синтез 101
- Поли-*N*, *N'*-гексаметилен-2, 5-дикетопиперазин, синтез 92
- Поли(гексаметилен декаметилен)-мочевина, синтез 123
- Полигексаметиленмочевина 118
синтез 127
- Полигексаметиленсебацинамид (найлон-610) 86, 87
синтез 104
- Полигексаметиленсебацинамид с частичным содержанием изобутильных групп при азоте, синтез 88
- Полигексаметиленсульфид, синтез 159
- Полигексаметиленсульфон, синтез 161
- Полигексаметиленэтиленкарбаллил-амид, синтез 97
- Полидекаметиленмочевина 118, 125
синтез 119
- Полидекаметиленоксамид, синтез 96
- Поли(диметилсилоксан)
окисление 316
получение 315
- Поли(2, 6-диметил-*p*-фенилен-оксид), синтез 339
- Поли(4, 4'-дифенилоксид-2, 4-толуилен)-мочевина 120
- Полиизобутилен 48
- Полиизопрен, характеристика 269
- Полиизофталонилсминкарбазид 130
- Поликалийметафосфат, синтез 178
- Поли(калий-натрий)метафосфат 178
- Поликарбонаты 152
- Поли-*n*-ксилен
получение 333
характеристика 332
- Полимер из дигидразида изофталевой кислоты и метилена-бис(4-фениленизоцианата), синтез 130
- Полимер из диоксида циклогександиона-1, 4 и дифенилендиизоцианата, синтез 132
- Полимер 3, 3'-бис-(иодметил)-оксетапа 308
- Полимер оксиэтилена 301
- Полимер 1, 4-эпоксициклогексана 309—310
- Полиметакриловая кислота 225
- Полиметилеи 329
- Полиметиленадипинамид, синтез 338
- Полиметиленамид 338
- Полиметилметакрилат 48, 188
характеристика 342

- Поли(4-метиленпентен-1)
крекинг 253
синтез 252
- Полимочевина из основе
ли(γ-аминопропилового эфи-
ра) 122
- Полимочевина из метилен-бис-
(4-фенилмочевины) и гитра-
зингидрата, синтез 129
- Полимочевины 76, 78, 117, 126
- Полиномаметиленипиромеллит-
имид, синтез 99
- Полиоксиметилен, получение 325
- Полнооксэтилирование 85
- Поли(2, 2'-октаметилен-5, 5'-ди-
бензимидазол), синтез 115
- Поли(2, 2-пропан бис 4 фенил
карбонат), синтез 152
- Полнпропилен, синтез 251
- Полнпропиленоксид 26
- Полн[(п-фенилен-бис)диметил-
силоксан], синтез 164
- Полисилоксаны, синтез 312—314
- Полистирол 48
получение 199—202, 244, 250
характеристика 248, 342
- Полисульфоны 160
- Полисульфонамиды 76
- Полисульфонилхлорид, синтез 111
- Политетраметиленизофталат, син-
тез 154
- Поли(триметиленкарбоксилат),
характеристика 297
- Поли(тетраметиленоксид), ха-
рактеристика 309
- Поли(тетраметиленовый эфир),
характеристика 300
- Политиомочевина 124
- Политиоэфиры 76, 140, 158, 161
- Полн-11-упдеканамид, синтез 90
- Полнуретаны 76, 78, 132
синтез в растворе 139
- Полнуретан из бутандиола-1, 4 и
гексаметилендиизоцианата,
синтез 138
- Полнуретан из метилен-бис-
(4-фениленизоцианата) и
этиленгликоля, синтез 140
- Полнуретан (из пиперазина и
дихлоругольного эфира эти-
ленгликоля), синтез 135
- Полнуретан из ε-оксипентилкар-
баминовой кислоты, синтез
137
- Полн-1, 4-фениленсукцинат 156
- Полнформальдегид, получение
325
- Полнэтилен 198
синтез 251
- Полнэтиленоксид 85
- Полн(этилен-пропилен)адипинат
169
- Полнэтилентетрасульфат, синтез
162
- Полнэфиры 76, 79, 140
- Полнэфир из гликолевой кисло-
ты, синтез 146
- Полнэфир из дифенилпропана
и хлорангидридов терефтале-
вой и изофталсвой кислот,
синтез 149
- Полнэфир из дихлорангидрида
адипиновой кислоты и гид-
рохинона 151
- Полнэфир из оксикислоты, син-
тез 148
- Полнэфир из себаценовой кисло-
ты и гидрохинона, синтез 157
- Полнэфир из терефталсвой кисло-
ты и 1, 4-циклогександи-
карбинола, синтез 144
- Полнэфир из тетраметиленглико-
ля и диметилсебаценовата,
синтез 145
- Полнэфир из фенилфосфиновой
кислоты и гидрохинона, син-
тез 155
- Полнэфир окснуксеновой кислоты,
получение 299
- Пятифтористый фосфор 318
как катализатор 308—310
приготовление 307

С

- Себаценовая кислота 80, 87, 112,
115, 156, 179—174
дигидразид 117
— синтез 116
диметилсвой эфир 116
динитрил 95
дихлорангидрид 104

- Сера
нитрид
— полимеризация 319
полимеризация 319
- Сернистый ангидрид, сополимеризация 191
- Соль АГ (соль гексаметилендиамина и адипиновой кислоты), синтез 81
- Соль N, N'-диизобутилгексаметилендиамина и себаценовой кислоты (соль ДИБС-10) 88
синтез 87
- Соль 610 (соль гексаметилендиамина и себаценовой кислоты) 101
синтез 88
- Соль хлоругольного эфира пентаноламина и *n*-толуолсульфокислоты, синтез 136
- Сополимер
акрилонитрила и изопропенилтолуола, синтез 257
винилиденхлорида и акрилонитрила, синтез 257
винилхлорида и винилацетата, синтез 258
— и винилиденхлорида, синтез 258
диазометана и диазододекана, сополимеризация 331
— и диазогексана, сополимеризация 331
- 4, 4-диметилорсазол-2, 5-диона и 4-бензил-*D, L*-орсазол-2, 5-диона, синтез 293
- L*-лейцина и *D, L*-фенилаланина, синтез 294
- изобутилена и изопрена, синтез 273
- неупорядоченной структуры из 4-метилпентена-1 и гексена-1, синтез 262
- стирола и изопрена, синтез 272
- чередующейся структуры из винилидендианида и винилового эфира бензойной кислоты, синтез 260
- — из винилидендианида и изобутилена, синтез 261
- — из пропитана и двуокиси серы, синтез 261
- Стирол
полимеризация 199—202, 243
сополимеризация 272
характеристика 246

Т

- Терифталеваа кислота 107
дихлорангидрид 107, 108, 109, 150
тионилхлорид 107
- Тетраалкоксититан как катализатор 140
- Тетрагидронафталин 248
- Тетрагидрофуран 208
очистка, полимеризация 309
характеристика 299—308
- Тетрадецилметилалюминий
синтез 248
характеристика, приготовление 249
- Тетраизопропилтитанат 143, 144
- Тетраметиленбромид 160
- Тетраметиленгликоль 138, 139, 144, 145, 154
- Тетраметилендиамин 80, 101
окись, характеристика 306
- Тетрасульфид 162
- Тетрасульфотетранитрид 319
- Тетрафторэтилен 184
характеристика 233
- 1, 2, 3, 4-Тетрахлорбутан, синтез 275
- Тетлон 233
- Тиокарбаминаовая кислота 123
- 2, 4-Толуиленидиозоцианат 120, 171
- n*-Толуолсульфокислота 136, 137, 156
- Триизобутилалюминий 250
- Трикарбаллиловая кислота 97
- Триметил-(метилбензил)-аммонийбромид, очистка 334
- Трифенилметилнатрий как катализатор 241, 252, 254—255
- Трихлорпентаэритрит 297
N, N', N''-триэтилдиэтилентриамин 109
- Триэтилентетрамин 95

У

- Уксусный ангидрид 157, 173, 174, 176
Ундециловая кислота 89

Ф

- D, L*-Фенилаланин 292
4-Фенилбутен-1, синтез, полимеризация 255
Фенилдиазометан
 полимеризация 332
 синтез 331
n-Фенилен-*бис* (диметилхлорсилан) 163
n-Фенилен-*бис* (диметилсиланол) 164
 синтез 163
n-Фенилендиацетат 156
Фенол 353—354
 характеристика 351
Фенолформальдегидная смола 70
Фенилфосфиновая кислота 155
 дихлорангидрид 155
Формальдегид 217
 полимеризация 326
 характеристика 324, 351, 357, 358
Фосфонитрилхлорид
 полимеризация 318
 получение 317—318
Фосфорная кислота 92, 98, 178
o-Фталевая кислота 153
 ангидрид 349, 353, 354
 — этерификация 347
 дихлорангидрид 105, 106
3, 3-*бис*-(Форметил)-оксетан
 полимеризация 308
 синтез 307

Х

- α -Хлоракрилонитрил
 синтез, полимеризация 229
 характеристика 228
Хлоропрен
 получение 274—275
 характеристика 273
3, 3-*бис*-(Хлорметил)-оксетан
 полимеризация 308
 синтез 306

- α, α -*бис*-(Хлорметил)- β -пропио-
 лактон
 полимеризация 298
 синтез 297
Хлорэтилен 184
 характеристика 233

Ц

- 1, 4-Циклогександикарбинол
 синтез 143
1, 4-Циклогексадион 132

Ч

- Четыреххлористый титан как катализатор 249

Щ

- Щавелевая кислота 94, 95

Э

- Эпихлоргидрин 147
 характеристика 368
Эпоксисмола из 2, 2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана (днана) или глицерина и эпихлоргидрина, синтез 370
Эпоксисмолы 70
 отверждение 373
 характеристика 368
Этиламин 108
Этилвинилсульфоксид, характеристика 224
Этилвинилсульфон, характеристика 224
Этилди-*n*-бутилмалонат 93
Этилен
 окись 85, 86
 — полимеризация 301
 полимеризация 198
 характеристика 224, 246
Этиленгликоль 134, 142, 166
 как пластификатор 216
Этилендиамин 107
Эфират фтористого бора как катализатор 239

Я

- Янтарная кислота 156, 172

У. Сёрнсон, Т. Кемпбел

**ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ
ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ**

Редактор Э. Ф. Ходяцкая

Переплет художника М. Л. Компанейца

Технический редактор Р. Н. Рубаненко

Корректор А. Ф. Рыбальченко

Сдано в производство 25/VII-1962 г.

Подписано к печати 18/XII-1962 г.

Бумага 84×108¹/₃₂—6,3 бум. л. 20,5 печ. л.

Уч.-изд. л. 22,6. Изд. № 3/0914.

Цена 1 р. 78 к. Зак. № 601.

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1-й Рижский пер., 2**

**Гипография № 2 им. Евг. Соколовой
УЦБ и ПП Ленсовнархоза.
Ленинград, Измайловский пр., 29**

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие авторов	7
Глава 1. Введение	9
Глава 2. Синтез, переработка и характеристика полимеров	13
I. Методы синтеза полимеров	13
1. Использование паровых бань	13
2. Очистка реагентов	15
3. Реакции в запаянных ампулах	15
4. Применение высокоскоростных мешалок для получения полимеров в лабораторных условиях	21
5. Использование металлических сосудов (котелков)	22
6. Использование медицинских шприцев	22
7. Выделение полимеров	23
8. Растворение полимеров	25
II. Переработка полимеров	26
1. Методы плавления	26
2. Получение изделия из растворов полимеров	36
III. Характеристика полимера	42
1. Введение	42
2. Определение молекулярного веса	44
3. Кристаллическость полимеров	57
4. Температура стеклования (T_g)	61
5. Другие методы термической характеристики	64
6. Растворимость полимеров	68
Литература	72
Глава 3. Поликонденсация и миграционная полимеризация	75
I. Полиамиды и родственные им соединения	79
1. Синтез соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соль АГ)	81
2. Синтез полигексаметиленадипиамида (найлона-66)	81
3. Синтез N-метоксиметилированного найлона-66	84
4. Синтез полноксипропилированного найлона-66	86
5. Синтез N, N'-динизобутилгексаметилендиамина	87
6. Синтез соли N, N'-динизобутилгексаметилендиамина и себаценовой кислоты (соль ДИБ С-10)	87

7. Синтез соли гексаметилендиамина и себаценовой кислоты (соль-610)	88
8. Синтез полигексаметиленсебацинамида, частично содержащего изобутильные группы при азоте	88
9. Синтез 11-аминоундекаеновой кислоты	89
10. Синтез поли-11-ундеканамида	90
11. Синтез гексаметилен-бис-иминоуксусной кислоты	91
12. Синтез поли-N, N'-гексаметилен-2,5-дикетопиперазина	92
13. Синтез дифенилди- <i>n</i> -бутилмалоната	93
14. Синтез полигексаметиленди- <i>n</i> -бутилмалонамида	94
15. Синтез декаметилсндиамна	95
16. Синтез полидекаметилсеноксамида	95
17. Синтез полигексаметиленцентрикарбаллиламида	97
18. Синтез нонаметилсндиамна	98
19. Синтез полинопаметиленпиромеллитимида	99
20. Синтез смешанного полиамида из солей СГ (соли-601) и соли ТГ (соли-46)	101
21. Синтез полигексаметиленсебацинамида (найлона-610)	104
22. Синтез полиамида из <i>транс</i> -2,5-диметилпиперазина и дихлорангидрида фталевой кислоты	106
23. Синтез полиамида из этилендиамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты	107
24. Синтез N, N'-диэтилэтилендиамина	108
25. Синтез полиамида из дихлорангидрида терефталевой кислоты и N, N'-диэтилэтилендиамина	109
26. Синтез <i>m</i> -бензолдисульфохлорида	110
27. Синтез поли[гексаметилен- <i>m</i> -бензолдисульфонида]	111
28. Синтез полиамида из себаценовой кислоты и декаметилсндиизоцианата (полиамида-1010)	112
29. Синтез поли-β-аланина (найлона-3)	113
30. Синтез β-аланина	114
31. Синтез поли[2, 2'-октаметилен-5, 5'-добензимидазола]	115
32. Синтез дигидразида себаценовой кислоты	116
33. Синтез полиаминоотриазола из дигидразида себаценовой кислоты	117
II. Полимочевинны и родственные им соединения	117
34. Синтез декаметилсндиизоцианата	118
35. Синтез полидекаметилснмочевинны	119
36. Синтез поли(4, 4'-дифенилоксид-2, 4-толуилен)-мочевинны	120
37. Синтез ди-(γ-аминопропилового) эфира	121
38. Синтез полимочевинны на основе ди-(γ-аминопропилового) эфира	122
39. Синтез смешанной поли-(гексаметилен-декаметилен)-мочевинны	123
40. Синтез декаметилсндиаминтиокарбамата	124
41. Синтез полидекаметилснмочевинны	125
42. Синтез полигексаметиленмочевинны	127

43. Синтез полиметилден-бис-(4-фениленмочевинны)	128
44. Синтез полимочевинны из метилден-бис-(4-фенилен-изоцианата) и гидразингидрата	129
45. Синтез дигидразида изофталевоы кислоты	130
46. Синтез полимера из дигидразида изофталевоы кислоты и метилден-бис-(4-фениленизоцианата)	130
47. Синтез диоксима циклогександиона-1,4	131
48. Синтез полимера из диоксима циклогександиона-1,4 и дифенилендиизоцианата	132
III. Полнуретаны	132
49. Синтез дихлорурогольного эфира этиленгликоля	134
50. Синтез полиуретана из пиперазина и дихлорурогольного эфира этиленгликоля	135
51. Синтез соли хлорурогольного эфира пентаноламина и <i>n</i> -толуолсульфокислоты	136
52. Синтез полиуретана из хлорангидрида ϵ -оксипентилкарбамниновой кислоты	137
53. Синтез полиуретана из бутандиола-1,4 и гексаметилендиизоцианата	138
54. Синтез полиуретана в растворе	139
55. Синтез полиуретана из метилден-бис-(4-фенилен-изоцианата) и этиленгликоля	140
IV. Полнэфиры	140
56. Получение полиэтилентерефталата	142
57. Синтез 1,4-циклогександикарбниола	143
58. Синтез полиэфира из терефталевоы кислоты и 1,4-циклогександикарбниола	144
59. Получение полиэфира из тетраметиленгликоля и диметилсебацнината	145
60. Получение полнэфира из гликолевоы кислоты	146
61. Синтез оксикислоты II (смеси изомеров)	147
62. Синтез полиэфира из оксикислоты II	148
63. Синтез смешанного полиэфира из дифенилолпропана и хлорангидридов терефталевоы и изофталевоы кислот (50:50)	149
64. Синтез полиэфира из дихлорангидрида ацетниновоы кислоты и гидрохинона	151
65. Синтез поли[2,2-пропан-бис-(4-фенилкарбоната)]	152
66. Синтез политетраметиленизофталага	154
67. Синтез полиэфира из фенилфосфиновоы кислоты и гидрохинона	155
68. Синтез полиэфира из гидрохинона и себацниновоы кислоты	156
69. Синтез полиэфира <i>m</i> -оксibenзойноы кислоты	157
V. Другие конденсационные полимеры	158
70. Синтез полигексаметиленсульфида	159
71. Синтез полиалкилсульфида с чередующимися тетра- и гексаметиленовыми звеньями	160
72. Синтез полигексаметиленсульфона	161
73. Синтез полиэтилентетрасульфила	162
74. Синтез <i>n</i> -фенилен-бис(диметилсиланола)	163

75. Получение поли[<i>n</i> -фенилен-бис (диметилсилоксана)]	164
76. Удлинение цепи смешанного полиэфира из этилен- и пропиленгликолей и адипиновой кислоты метилей-бис(4-фенилизоцианатом)	165
77. Удлинение цепи поли(этилен пропилен)адипината с днизоцианатными концевыми группами при помощи воды	168
78. Приготовление эластичных полиуретановых порошков из полипропиленоксида с концевыми гидроксильными группами и 2,4-толуиленидиизоцианата	170
79. Синтез полисебацциангидрида	173
80. Синтез 1,3-бис(<i>n</i> -карбоксифеноксипропана	175
81. Синтез смешанного ангидрида 1,3-бис(<i>n</i> -карбоксифеноксипропана и уксусной кислоты	175
82. Синтез полиангидрида 1,3-бис(<i>n</i> -карбоксифеноксипропана	176
83. Синтез поликалийметафосфата	178

Литература	170
------------	-----

Глава 4. Полимеры из ненасыщенных соединений 184

I. Общие соображения	184
1. Механизм	184
2. Иницирование	186
3. Сопряженные диены	187
4. Несопряженные диены	188
5. Сополимеры	189
II. Свободно-радикальная полимеризация винильных мономеров. Экспериментальные методы	193
1. Оборудование	193
2. Мономеры	195
3. Полимеризационные системы	195
4. Инициаторы	196
III. Свободно-радикальная полимеризация монозамещенных этиленов	198
84. Термическая полимеризация стирола в блоке	199
85. Полимеризация стирола в блоке с перекисными катализаторами	200
86. Полимеризация стирола в растворе	201
87. Эмульсионная полимеризация стирола с персульфатом	201
88. Эмульсионная полимеризация стирола с перекисью	202
89. Суспензионная полимеризация стирола	202
90. Получение пенополистирола	203
91. Полимеризация винилхлорида с персульфатом	204
92. Полимеризация винилхлорида с перекисью	204
93. Полимеризация винилхлорида в блоке	205
94. Суспензионная полимеризация винилхлорида	205
95. Полимеризация винилхлорида в растворе	206
96. Хлорирование поливинилхлорида	207

97. Дегалондирование поливинилхлорида	208
98. Восстановление поливинилхлорида алюмогидридом лития	208
99. Полимеризация акрилонитрила в водном растворе с образованием взвеси	209
100. Эмульсионная полимеризация акрилонитрила	209
101. Термическая конденсация акрилонитрила	210
102. Превращение полиакрилонитрила в полиакриламидоксим	211
103. Полимеризация винилацетата в бензоле	212
104. Полимеризация винилацетата в изопропанолe	212
105. Эмульсионная полимеризация винилацетата	213
106. Суспензионная полимеризация винилацетата	213
107. Гидролиз поливинилацетата	214
108. Пленки и волокна из поливинилового спирта	214
109. Приготовление пластифицированного поливинилового спирта	216
110. Получение поливинилбутирата этерификацией	216
111. Получение волоконерастворимых волокон из поливинилового спирта	217
112. Синтез поливинилбутираля	218
113. Цианэтилирование поливинилового спирта	219
114. Полимеризация хлорангитрида акриловой кислоты	220
115. Полимеризация акриламида в растворе	220
116. Полимеризация метилакрилата	221
117. Полимеризация N-винилпирролидона	222
118. Полимеризация винилпирролидона с перекисью водорода	222
119. Полимеризация метилвинилкетона	223
I. Другие мономеры	224
IV. Свободно-радикальная полимеризация 1, 1-дизамещенных этиленов	224
120. Суспензионная полимеризация метилметакрилата	225
121. Полимеризация метилметакрилата в блоке	226
122. Полимеризация n-бутилметакрилата	226
123. Полимеризация n-амилметакрилата	227
124. Полимеризация глицольдиметакрилата	227
125. Полимеризация нитрила метакриловой кислоты	227
126. Синтез метил- α -хлоракрилата	228
127. Полимеризация метил- α -хлоракрилата	228
128. Синтез нитрила α , α , β -трихлорпропионовой кислоты	229
129. Синтез α -хлоракрилонитрила	229
130. Полимеризация α -хлоракрилонитрила	229
131. Полимеризация винилиденхлорида	230
V. Свободно-радикальная полимеризация других ди-, три- и тетразамещенных олефинов	231
132. Синтез виниленакарбоната	231
133. Полимеризация виниленакарбоната	232
VI. Катионная полимеризация винильных соединений	233

134.	Катионная полимеризация α -метилстирола	234
135.	Катионная полимеризация изобутилена	236
136.	Полимеризация N-винилкарбазола	236
137.	Полимеризация аценафтилена	237
138.	Катионная полимеризация винилизобутилового эфира при низких температурах	238
VII.	Анионная полимеризация винильных соединений	240
139.	Полимеризация α -метилстирола металлическим калием	240
140.	Полимеризация метакрилонитрила трифенилметилнатрием	241
141.	Полимеризация метакрилонитрила натрием в жидком аммиаке	241
142.	Приготовление литий- и натрийнафталиновых катализаторов	242
143.	Анионная полимеризация стирола	243
144.	Получение полистирола с концевыми карбоксильными группами	244
145.	Анионная полимеризация акрилонитрила	245
VIII.	Стереоспецифическая полимеризация олефинов	246
146.	Синтез тетраэцилтитаналюминия	248
147.	Приготовление раствора четыреххлористого титана	249
148.	Общие указания по приготовлению катализатора и полимеризации	249
149.	Синтез кристаллического полистирола	250
150.	Синтез линейного полиэтилена	251
151.	Синтез изотактического полипропилена	251
152.	Синтез поли(4-метилпентена-1)	252
154.	Термический крекинг поли(4-метилпентена-1)	253
155.	Полимеризация 3-метилбутена-1	254
156.	Поли(4-метилгексен-1)	254
157.	Синтез 4-фенилбутена-1	255
158.	Полимеризация 4-фенилбутена-1	255
IX.	Сополимеры	255
159.	Синтез сополимера хлорангидрида акриловой кислоты и метилметакрилата	256
160.	Получение сшитых продуктов из сополимеров хлорангидрида акриловой кислоты	257
161.	Синтез сополимера акрилонитрила и изопропенилтолуола	257
162.	Сополимеризация винилденхлорида и акрилонитрила	257
163.	Синтез сополимера винилхлорида с винилацетатом	258
164.	Сополимер винилхлорида и винилденхлорида	258
165.	Синтез ди(ацетилцианида)	259
166.	Синтез винилиденцианида	259
167.	Синтез сополимера чередующейся структуры из винилиденцианида и винилового эфира бензойной кислоты	260

168. Синтез сополимера чередующейся структуры из винилилениланида и изобутилена	261
169. Соплимер чередующейся структуры из пропиlena и двуокиси серы	261
170. Соплимер неупорядоченной структуры 4-метилпентена-1 и гексена-1	262
X. Дienesовые полимеры и сополимеры	262
171. Приготовление «сальфиновых» катализаторов	264
172. Полимеризация бутадиена «сальфиновым» катализатором	265
173. Полимеризация бутадиена металлическим натрием	266
174. Синтез бутадиенстирольного каучука (GR-S)	267
175. Синтез нигрильного каучука	268
176. Приготовление катализатора	269
177. Полимеризация изопрена с <i>n</i> -бутиллитием	270
178. Полимеризация изопрена над мелко раздробленным литием	270
179. Полимеризация изопрена с титановым катализатором	271
180. Соплимеризация стирола и изопрена в присутствии лития или бутиллития	272
181. Синтез сополимера изобутилен — изопрен в присутствии катонных катализаторов	273
182. Получение хлоропрена	274
183. Полимеризация хлоропрена	274
184. Полимеризация хлоропрена в эмульсии	275
185. Синтез 1, 2, 3, 4-тетрахлорбутана	275
186. Синтез 2, 3-дихлорбутадиена-1, 3	276
187. Полимеризация 2, 3-дихлорбутадиена	276
188. Термическая полимеризация дихлорбутадиена	276
189. Полимеризация дихлорбутадиена с последующим хлорированием полученного продукта	277
Литература	277

Глава 5. Полимеризация с раскрытием циклов	286
I. Введение	286
II. Циклические амиды	286
190. Быстрая полимеризация ϵ -капролактама в найлон-6 в присутствии анионного катализатора	287
191. Полимеризация капролактама в присутствии воды	288
192. Полимеризация капролактама в присутствии <i>N</i> -ацетилкапролактама и натрийкапролактама	289
193. Низкотемпературная полимеризация γ -бутиролактама в найлон-4	290
III. <i>N</i> -Карбоангидриды α -аминокислот	290
194. Синтез <i>L</i> -4-изобутилоксазол-2, 5-диона	291
195. Синтез 4-бензилоксазол-2, 5-диона	292
196. Синтез 4, 4-диметилоксазол-2, 5-диона	292

197. Соподимеризация 4, 4-диметилноксазолид-2, 5-диона с 4-бензил- <i>D</i> , <i>L</i> -ноксазолид-2, 5-дионом	293
198. Получение соподимера <i>L</i> -лейцина и <i>D</i> , <i>L</i> -фенил-аланина	294
IV. Циклические эфиры	294
199. Синтез ангидросульфита α -оксимасляной кислоты	295
200. Предварительная полимеризация ангидросульфита	295
201. Полимеризация ангидросульфита α -оксимасляной кислоты	295
202. Синтез α, α' -бис-(хлорметил)-пропиолактона	297
203. Полимеризация α, α' -бис-(хлорметил)- β -пропиолактона	298
204. Синтез гликолида	298
205. Полимеризация гликолида в полиэфир оксуксусной кислоты	299
V. Циклические окиси	299
206. Приготовление активного катализатора (карбоната стронция)	301
207. Полимеризация окиси этилена	301
208. Приготовление комплексного катализатора с хлорным железом	303
209. Полимеризация окиси пропилена	303
210. Синтез окиси 1, 1, 2, 2-тетраметилэтилена	304
211. Полимеризация окиси 1, 1, 2, 2-тетраметилэтилена	304
212. Синтез 2, 2-дихлорметил-3-хлорпропанола-1	306
213. Синтез 3, 3-бис-(хлорметил)-оксетана	306
214. Синтез 3, 3-бис-(форметил)-оксетана	307
215. Синтез 3, 3-бис-(номметил)-оксетана	307
216. Приготовление пятифтористого фосфора	307
217. Полимеризация 3, 3-бис-(хлорметил)-оксетана	308
218. Приготовление чистого тетрагидрофурана	309
219. Полимеризация тетрагидрофурана	309
220. Синтез 1, 4-эпоксициклогексана	310
221. Полимеризация 1, 4-эпоксициклогексана	310
VI. Силоканы	311
222. Синтез циклических полисилоксанов	312
223. Синтез линейных полисилоксанов	313
224. Синтез линейных полисилоксанов с триметил-силокси-группами на концах цепи	314
225. Синтез поли(диметилсилоксана)	315
226. Окисление полиметилсилоксана воздухом	316
227. Синтез сшитых метилсилоксановых смол со гидролизом	317
VII. Получение и полимеризация фосфонитрилхлорида	317
228. Синтез фосфонитрилхлорида	318
229. Полимеризация фосфонитрилхлорида	318
VIII. Полимеризация серы (S_8)	319
230. Полимеризация серы	319

IX. Полимеризация нитрида серы	319
Л и т е р а т у р а	320
Глава 6. Неклассические пути синтеза полимеров	323
I. Циклополимеризация	323
231. Синтез линейного поли(акрилангидрида)	324
II. Полимеризация альдегидов	324
232. Полимеризация триоксана в высокомолекулярный полиформальдегид или полиоксометилен	325
233. Полимеризация безводного формальдегида в полиоксометилен	326
234. Полимеризация формальдегида в высокомолекулярный полиоксометилен	326
III. Полимеризация моноизоцианатов	327
235. Полимеризация <i>n</i> -бутилизоцианата	328
236. Полимеризация <i>n</i> -метоксифенилизоцианата	328
IV. Полимеризация диазосоединений	329
237. Полимеризация диазометана	330
238. Синтез диазододекана	330
239. Синтез сополимера диазометана и диазододекана	331
240. Синтез диазогексана	331
241. Синтез сополимера из диазометана и диазогексана	331
242. Синтез фенилдиазометана	331
243. Полимеризация фенилдиазометана	332
V. Получение поли- <i>n</i> -ксилилена	332
244. Получение поли- <i>n</i> -ксилилена пиролизом ксилола	333
245. Очистка триметил-(<i>n</i> -метилбензил)-аммонийбромида	334
246. Синтез поли- <i>n</i> -ксилилена из триметил-(<i>n</i> -метилбензил)-аммонийбромида	334
VI. Полимеризация норборнилена	335
247. Синтез литийалюминийтетрагептила	336
248. Полимеризация норборнилена	336
VII. Полиамиды-1- <i>n</i>	337
249. Синтез полиметиленадипамида (найлона-16)	338
VIII. Полифениленовые эфиры	338
250. Синтез поли(2,6-диметил- <i>n</i> -фенилен)-оксида	339
Л и т е р а т у р а	340
Глава 7. Синтетические смолы	342
I. Сшитые полиэфиры	343
251. Синтез полиэфириной смолы на основе поли(диэтиленгликольмалеината) и стирола	344
252. Синтез полиэфириной смолы на основе поли(диэтиленгликоль- и этиленгликоль-малеинат-фталатадипината) и стирола	346
253. Синтез глифталевой смолы	347
254. Синтез высыхающего поли(глицерилфталата), модифицированного высыхающим маслом по жирно-кислотному процессу	349

255. Синтез высыхающего поли(глицерилфталата), модифицированного маслом	350
II. Смолы на основе формальдегида и фенолов	351
256. Синтез резолы из формальдегида и фенола	353
257. Синтез новолачной смолы из формальдегида и фенола	354
258. Приготовление пресс-порошка из новолачной смолы	354
259. Приготовление литевой фенольной смолы	355
260. Синтез полимера из о-хлорфенола и формальдегида	355
261. Дехлорирование о-хлорфенолформальдегидного полимера	356
III. Взаимодействие формальдегида с мочевиной и меламном	357
262. Синтез мочевиноформальдегидной смолы	359
263. Приготовление мочевиноформальдегидного клея	360
264. Приготовление пресс-порошка из мочевиноформальдегидной смолы	360
265. Синтез мочевиноформальдегидной смолы, модифицированной бутанолом	361
266. Синтез и полимеризация гексаметилолмеламмина	362
267. Приготовление пресс-порошка из меламиноформальдегидной смолы	363
268. Приготовление меламиноформальдегидной литевой смолы	363
269. Приготовление меламиноформальдегидной смолы, модифицированной n-бутанолом	363
270. Приготовление пресс-порошка из меламинофенолформальдегидной смолы	364
IV. Ионообменные смолы из формальдегидных конденсационных продуктов	364
271. Синтез катионообменной смолы из фенола, бисульфита натрия и формальдегида	365
272. Синтез катионообменной соли из фенолсульфонкислоты и формальдегида	366
273. Синтез анонообменной смолы из меламмина и формальдегида	367
V. Эпоксидные смолы	368
274. Синтез эпоксисмол из 2, 2-бис-(4-оксифенил)-пропана (диана) или глицерина и эпихлоргидрина	370
275. Отверждение эпоксидных смол	373

Литература	375
Указатель инициаторов	377
Указатель методов проведения реакций	378
Указатель исходных веществ (по функциональным группам)	379
Предметный указатель	381